

KÁLMÁN ERIKA

A delhi vasoszloptól a molekuláris építészetig



Kálmán Erika
vegyésmérnök
az MTA doktora

*„Nem mond ellent a fizika alapvető törvényeinek,
hogy bármit is összeszereljük atomról atomra.”*

RICHARD FEYNMAN

A kémia új perspektívája

A kémia tudománya az elmúlt évszázadban a molekuláknak és a molekulák reakcióinak tudománya volt. A kovalens kémiai kötés mesteri felhasználásával a szintetikus kémia eljutott oda, hogy a kémiai kötés szabályai szerint felrajzolt bármely molekula előállítására képes. Az élet kémiai folyamataiból ellesett megoldások mesteri utánzása létrehozta a kémia új fejezetét, a szupramolekuláris kémiát – vagy más néven: nanokémiát –, a nemkovalens kémiai kötéssel kapcsolódó molekulák halmazainak kémiáját. A nanokémia a molekuláris építészet megteremtéséhez vezetett. Ma már nanoméretű molekuláris eszközöket, az élő anyag bizonyos tulajdonságaival felruházott komplex anyagokat tudunk tervezetten előállítani. Az előadás számos példával mutatja be az építkezés eszközeit, építőelemeit, a nevezetes szupramolekulákat, továbbá vázolja az új kémia nanotechnológiai jelentőségét.

Újpesten született; tanulmányait a Budapesti Műszaki Egyetem Vegyész-mérnöki Karán kezdte, majd a Drezdai Műszaki Egyetemen fejezte be. 1971-ben a kémiai tudomány kandidátusa, 1995-ben akadémiai doktora lett.

Pályáját a Drezdai Műszaki Egyetem fizikai kémiai és elektrokémiai tanszékén kezdte. Nyolc évet töltött Németországban hallgatóként, kutatóként, majd vendégprofesszorként.

1971-től az MTA Kémiai Kutatóközpontjában (illetve jogelőd intézményeiben) dolgozott, 1999-től 2006-ig a Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézet igazgatója, az MTA Kémiai Kutatóközpont Felületmódosítás és Nanoszerkezetek Osztályának tudományos osztályvezetője; 1990-től oktat a BME Vegyész-mérnöki Karán, 1995-től egyetemi magántanár.

Számos hazai és nemzetközi tudományos testületben visel tisztséget. A Nemzetközi Elektrokémiai Társaságnak 1993-tól alelnöke, 1996-tól főtítkára, 2000–2002 között elnöke volt.

Főbb kutatási területe: fém/ol-dat határfelületének kutatása, felületmódosítása, funkcionális nanoszerkezetű anyagok és bevonatok előállítása, az önszerveződés törvényszerűségeinek kutatása elektrokémiai és pásztázó tiszondás módszerekkel.



Bevezetés

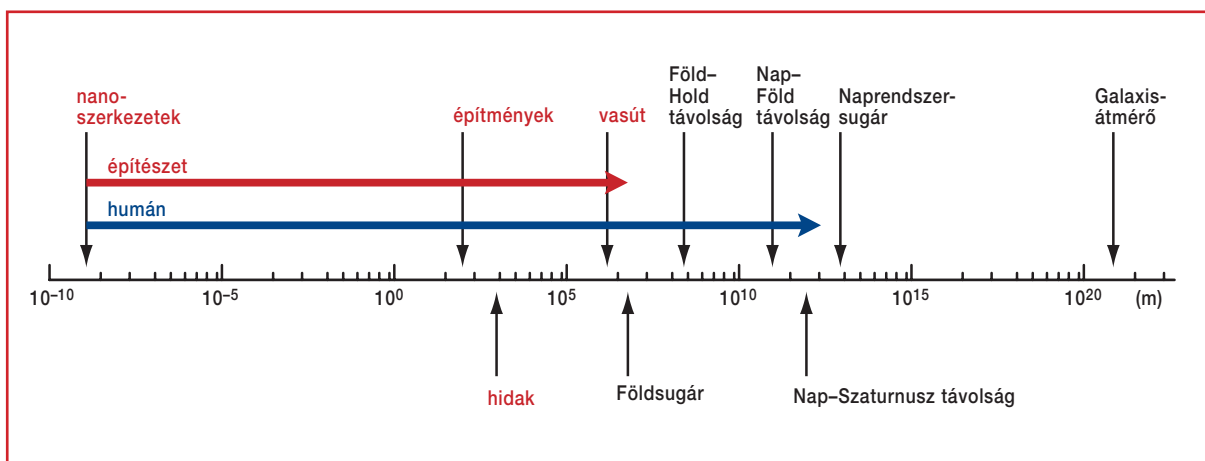
Az emberiség fejlődésének történetét az ember két alapvető törekvése kíséri végig. Az egyik, hogy alkalmazkodjon környezetéhez, a másik, hogy terjeszkedjen a térben. Az ember céljainak elérésére eszközöket készít és építkezik, tartós és a környezettel szemben ellenálló eszközöket és épületeket próbál létrehozni. Az embert a térbeli terjeszkedésekor először a saját dimenzióihoz képest nagy méretek és távolságok izgatták. Épített óriási piramisokat, több mint háromezer kilométer hosszú nagy falat. Az elmúlt évszázadokban épített oszlopokat, tornyokat, templomokat, óriás épületeket és hidakat. Ezek az építmények ma is időtállóak, megcsodálhatjuk és gondolkodhatunk építésük technológiáján.

Delhiben ma is áll a híres, 1600 éve felállított vasoszlop, mely elgondolkottatja még a 21. század kutatóit is, akik az időtálló vasfelületet eredményező korai eljárást szeretnék megfejteni. A delhi vasoszlopot – valójában győzelmi emlékművet – a Gupta-korban (II. Chandra, 375–473) készítették. A „Sors keze” nevet is viselő oszlopot az 5. században vitték Delhibe. Az oszlop mintegy hét méter magas, átmérője az oszlop tetején harminc centiméter, alján negyvennyolc centiméter, súlya pedig körülbelül hat tonna. Csodálatos színárnyalatokat – a kékesfeketétől a barnásvörösig – figyelhetünk meg a felületen. Kiváló korrózióálló tulajdonságát az akkori kohászati eljárás alapozta meg, melynek során foszforfeldúsulás (körülbelül egy százalék) alakult ki a felületi rétegben. Az oszlop „ön-

A delhi vasoszlop



gyógyító” tulajdonsággal is rendelkeznek. A felületvédelem terén a „kézzel történő felületkezelés” is hatásosnak bizonyult, naponta sok-sok turista próbálkozik az oszlop körbefogásával, ugyanis azt mondják, hogy az oszlop átélése szerencsét hoz. Mindehhez hozzájárultak a környezeti tényezők: felállításának idején az uralkodó éghajlat rendkívül kedvező volt: tiszta levegő, minimális páratartalom (a monszunidőszak kivételével, de jégeső akkor sem fordul elő). Az eső a sima, függőleges felületről gyorsan lefolyik és felszárad, ezt segíti elő az oszlop nagy hőkapacitása (óriási tömege) is. A delhi vasoszlop rejtélyére az előadás végén a felületmódosításnál még visszatérek.



Az ember a nagy távolságok bővületében behajózta a tengereket, új földrészeket fedezett fel, és az elmúlt évszázadban kilépett a világűrbe. A távoli objektumok megfigyelésére óriási optikai és rádiótávcsöveket épített. Leszállt a Holdon, automatákat küldött a Naprendszer több bolygója köré. Két Voyager-űrszonda az elmúlt huszonhét év alatt több mint kilencven Nap–Föld távolságra került a Földtől, és nemrég még vehetőek voltak jeleik. Negyvenezer év múlva másfél fényévre lesznek a Földtől, elhaladnak az első csillag mellett, és mintegy háromszázezer év múlva 4,3 fényév távolságban fognak elhaladni az égbolt legfényesebb csillaga, a Szíriusz mellett.

A kis méretek felé az elmúlt évszázadban fordult a figyelmünk. A törpe-méretek, a „nanotartomány” az elmúlt öt évben került az érdeklődés középpontjába.

Megismertük az atomok és elemi részek világát, a természetben előforduló biológiai molekulák és az élő sejtek szerkezetét. Az atomi és molekuláris megfigyelésre mikroszkópot, elektronmikroszkópot és pásztázó tűszonda mikroszkópokat építettünk. Megdöbbentő eredményre jutunk, ha meggondoljuk, hogy az ember jelenleg méretének huszonkét nagyságrendjét felölelő térrészen tevékenykedik és építkezik.

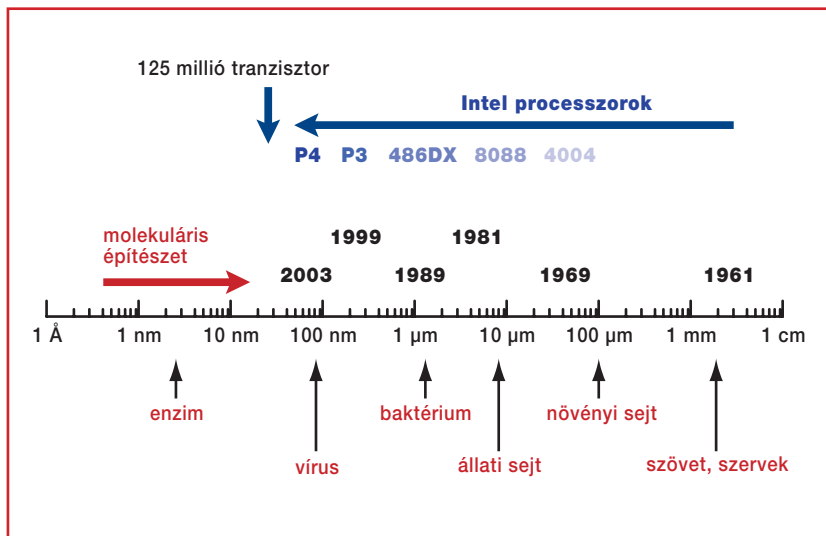
Az elmúlt ötven évet egyre kisebb méretű eszközök előállítása jellemzi. Jól mutatja ezt a törekvést a rádióinkhoz vagy számítógépeinkhez felhasznált eszközeink méretcsökkenése. A rádiócsövek tíz centiméter nagyságúak voltak, a tranzistorok centiméter nagyságúak, ugyanígy az 1961-

Az emberi tevékenység dimenziói. Az ember jelenleg méretének 22 nagyságrendjét felölelő térrészen tevékenykedik



ben megjelent első integrált áramkörök is, amelyek már több száz tranzisztort tartalmaztak négyzetcentiméterenként. Negyven évvel később már ott tartunk, hogy a processzorokba integrált tranzisztorok nagysága 100 nanométer, és 2005-ben az Intel kifejlesztett egy processzort, amelyen 15 centiméter sugarú korongon 125 millió tranzisztort helyezett el, melyet működtetni képes. Ha megfigyeljük a megtett utat, láthatjuk, hogy a nagyméretűtől a kisméretű felé haladva a kicsinyítés során elértük a vírusok méreteit is.

A tranzisztorok méretcsökkenése. Napjainkban a számítógépek processzoraiba épített tranzisztorok mérete 100 nanométer nagyságrendű. A legújabb processzorok 125 millió tranzisztort tartalmaznak



Az utóbbi évtizedekben egy új, érdekes gondolat született meg. Miért ne haladhatnánk a fordított úton – elindulva a kicsitől, a molekuláktól, és tranzisztort, nanomotort, esetleg sejtet építeni belőlük? A felülről lefelé (top-down), illetve alulról felfelé (bottom-up) történő építkezés fogalmát a nanotechnológia vezette be.

Ezzel elérkeztünk az előadásom tárgyának alapjához, a kémiához, mivel a molekulákkal történő építkezés a kémia területe.

A kémia alapvető megoldandó feladata: választ adni arra a kérdésre, hogy melyek azok a lépések, amelyek elvezetnek az anyag komplexitásának növekedéséhez. A 20. század végén létrejött a kémia egy új fejezete, a szupramolekuláris kémia, vagy más néven nanokémia, a nemkovalens kémiai kötéssel kapcsolódó molekulák halmazainak kémiája.

A nanokémia létrejöttéhez számos dolog együttes fejlődésére volt szükség. Az életfolyamatok komplex kémiai jelenségeinek feltárása – a molekuláris kulcs–zár kapcsolatok megértése – mellett szükséges volt a molekuláris önszerveződés és alkalmazkodóképesség jelenségének felismerésére is. Míg a molekuláris felismerés gondolata több mint száz éves (Emil Fischer a 19. század végén, még jóval a biológiai molekulák szerkezetének feltárása előtt fedezte fel ezt a jelenséget), addig az önszerveződés jelentőségét a kémiai szintézisben csak néhány évtizede ismerjük.

A molekuláktól a szupramolekulákig: molekulák építése kovalens kémiai kötéssel

A kémia tudománya a múlt században a molekuláknak és reakcióiknak tudománya volt. A kovalens kémiai kötés elméletének felhasználásával a szintetikus kémia eljutott odáig, hogy képes lett a kémiai kötés szabályai szerint felrajzolt bármely molekula szintetizálására. A kémia megjelent az élet szintje minden területén.

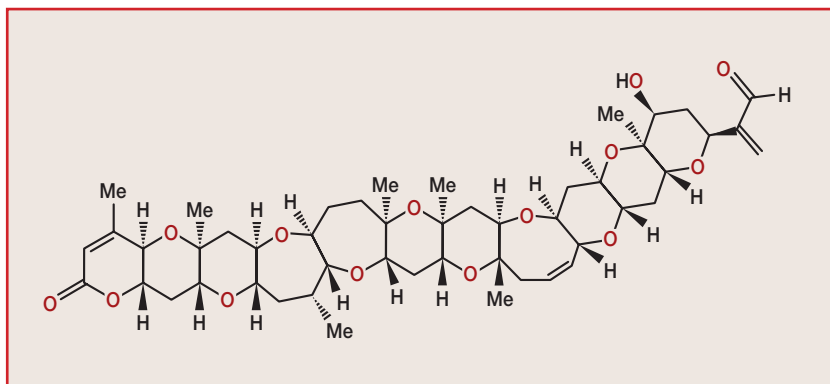
Úgy tűnik azonban, hogy a kovalens kémiai szintézissel történő molekuláris építkezés művészete már megközelítette határait. Ismereteim szerint a két legnagyobb méretű molekula, amelyeknek atomjait kovalens kémiai kötés köti össze, a **brevetoxin-B** és a **palytoxin**. Mindkettő neurotoxin, vagyis idegméreg. A palytoxint bizonyos algafajták termelik, és igen erős méreg. A hawaii bennszülöttek lándzsáik hegyét kenték be vele – a biztonság kedvéért. Teljes szintézisét 1989-ben Yoshito Kishi, a Harvard Egyetem kémikusa valósította meg. A brevetoxin-B molekulát szintén algafajták termelik, és ez okozza az úgynevezett „vörös ár” katasztrófát, amely során planktonok és algák szaporodnak el az óceánok partjainál, vörösre és barnára festik a víz felületét és tömeges halpusztulást okoznak. A brevetoxin-B molekula teljes szintézisét a Kaliforniai Egyetem kémikusa, K. C. Nicolau és munkatársai tizenkét évi munkával, több mint százhusz szintézislépésben valósították meg 1995-ben.

Brevetoxin-B:

a brevetoxin-B molekulát algafajták termelik, és ez okozza az úgynevezett „vörös ár” katasztrófát. E jelenség során planktonok és algák szaporodnak el az óceánok partjainál, vörösre és barnára festik a víz felületét és tömeges halpusztulást okoznak.

Palytoxin:

igen erős idegméreg, bizonyos algafajták termelik. A hawaii bennszülöttek lándzsáik hegyét kenték be vele. Teljes szintézisét 1989-ben Y. Kishi, a Harvard Egyetem kémikusa valósította meg.

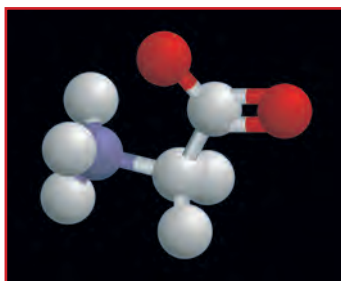


A brevetoxin-B molekula szintézisét több mint 120 szintézislépésben valósították meg 1995-ben. A molekula erős idegméreg

Ma a szilárd fázisú fehérje- és nukleotidszintézis igen nagy molekulák előállítását teszi lehetővé. A méret további növelésével járó molekulaépítés kovalens szintézissel nehézségekbe ütközik, és ezért ez az út nem járható. Szerencsére a természetben fellelhető példák segítségünkre vannak a molekulaépítés dimenzióinak növeléséhez.



Molekuláris építészet a világegyetemben



A Tejútrendszer közepéhez közeli csillagközi porfelhőben megfigyelték a glikolaldehid-molekulát színeképe alapján

Glicin:

a legegyszerűbb aminosav, más néven amino-ecetsav. Megfigyelték a csillagközi térben is; képlete: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Glikolaldehid:

képlete: HOCH_2CHO . A molekulát spektruma alapján észlelték a csillagközi térben is. Más molekulákkal reakcióba lépve ribóz és glükóz cukormolekulák keletkeznek. A ribóz-molekula a DNS és RNS nukleinsavak építőeleme. A glükóz gyümölcsökben fordul elő.

Szerves és szervetlen molekulák a világűrben zord körülmények között is keletkeznek. A távoli planetáris ködökben és csillagközi molekuláris felhőkben eddig mintegy százhusz molekulát észleltek rádiótávcsövekkel. Az észlelt molekulák között van a szén-monoxid, a szén-dioxid, a víz, az alkoholok (metanol, etanol), a formaldehid, az ecetsav és a poliaromás szénhidrogének is. 1994-ben a Tejútrendszer közepéhez közeli, tőlünk 26 ezer fényév távolságra levő, szilícium-oxid mikrorészecskékből álló, fényévnnyi átmérőjű Nyilas-B csillagközi porfelhőben megfigyelték a legegyszerűbb aminosav, a **glicin** jelenlétét, majd 2000-ben a **glikolaldehidet** is ugyanitt.

A glikolaldehid két szénatomot, két oxigénatomot és négy hidrogént tartalmazó monoszacharid cukormolekula. A három szénatomot tartalmazó hasonló cukormolekulával reakcióba lépve öt szénatomot tartalmazó gyűrűs monoszacharid, ribóz keletkezik, amelynek szerepe van a DNS felépítésében. A felfedezések megerősítik azt az elképzelést, hogy az alapvető prebiotikus molekulák – mint az egyszerű aminosav és cukormolekulák – a csillagközi kozmikus por részecskéin keletkeznek, majd később az üstökösök és aszteroidák szállítják őket a fiatal bolygók felszínére. Ezt az elképzelést alátámasztja az 1969-ben Ausztráliában lezuhant nyolcvan kilogrammos Murchison meteor is. A meteoritot analizáló kémikusok több mint hetven aminosavat találtak a meteorit anyagához kötve. Ezek többségükben olyan aminosavak voltak, amelyeket a földi biomolekulák nem használnak. Ez utóbbi tény igazolta, hogy az aminosavak nem származhattak bolygónkról. Érdekes megjegyezni: egy 1997-ben elvégzett vizsgálat kimutatta, hogy a talált aminosavak között 7–9 százalékkal több volt a balra forgató aminosav. Ez igen érdekes eredmény, hiszen a földi élő anyag csak balra forgató aminosavakat használ.

Azt, hogy a Föld korai szakaszában primitív légköri körülmények között is keletkezhetek szerves molekulák, már 1953 óta, a Miller–Urey-kísérletek eredményeiből tudjuk. A kísérletben víz, ammónia, metán és hidrogén keverékében folyamatosan elektromos kistüléseket hoztak létre egy héten keresztül. Az eredményt analizálva – kis mennyiségben, de – találtak proteinalkotó aminosavakat. 1961-ben Joan Oro spanyol kémikusnak hidrogén-cianid és ammónia vizes oldatában, katalizátor jelenlétében sikerült adenint előállítani. Később mások a kísérletet katalizátor nélkül megismételve, az oldatot ultrahelyes fényel besugározva érték el ugyanazt az eredményt.

Ez különleges megvilágításba helyezi azt a kísérletet, melyet a NASA Cassini űrszondájával végeznek. A 2004 júniusa óta a Szaturnusz körül keringő űrszonda 2005. január 12-én a Naprendszer második legnagyobb holdja, az 5100 kilométer átmérőjű Titán felületére ejtőernyővel leeresztette a Huygens kis laboratóriumot, amely adatokat gyűjt a Titán légkörének és felületének kémiai összetételéről. A Titán 300 kilométer vastag légkörében kémiai folyamatok játszódnak le. A légkör 90 százalék nitrogén és

10 százalék metánt tartalmaz; többek között hidrogén-cianidot és számos más nitrogénvegyületet, amidokat, aminokat és acetonitrilt, továbbá kis mennyiségben vízjeget. A felszínén a légköri nyomás 1,6 bar, 60 százalékkal nagyobb, mint a Földön. Bár a felszín hőmérséklete csak 96 Kelvin-fok, légkörének magasabb régióiban ennél nagyobb a hőmérséklet. A kapott adatok alapján nagyon valószínű, hogy a felületén metántavak és metántengerek terülnek el és a légkörben etánfelhők is előfordulnak. A Titán egy különös prebiotikus laboratórium.

A Titánt több év alatt számos alkalommal megkerülő Cassini űrszonda és a légkörében áthaladó, majd a felületén landoló Huygens laboratórium vizsgálatainak eredményei várhatóan közelebb visznek bennünket a **prebiotikus kémia** megértéséhez. Fontos ez, hiszen nagyon szeretnénk tudni, hogyan alakult ki az élet a Földön, vagyis hogy melyek azok a kémiai jelenségek, amelyek a biológiai jelenségekhez vezetnek.

A világűr távoli részében megfigyeltünk egyszerű szerves molekulákat, köztük aminosavakat és cukormolekulát is. A Földön előrehaladtunk az életjelenségek megismerésében, feltártuk számos biológiai jelenség kémiai hátterét. A két szint között azonban fehér folt van. Ez a fehér folt pedig a biológiát megelőző kémia ismerete. Ezért fontos az élő anyag egy vagy több tulajdonságával rendelkező összetett anyagok tervezett előállítás, vagyis a molekuláris építészet, a szupramolekuláris kémia, azaz a nanokémia.



A Cassini űrszonda ledobja a Huygens laboratóriumot a Titán felületére

Prebiotikus kémia:

a biológiai aktivitást közvetlenül megelőző kémiai folyamatok összefoglaló megnevezése.

A biológiai anyag molekuláris építésze

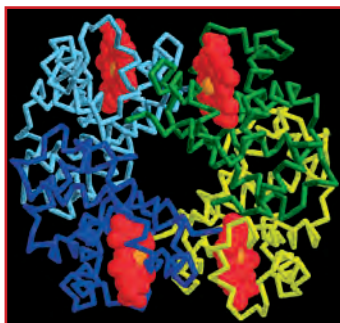
Tekintsük át, melyek azok a szükséges feltételek, legfontosabb tulajdonságok, amelyek a jelenleg ismert legösszetettebb anyagot, a biológiai anyag molekulahalmazait jellemzik.

A biológiai anyag lényeges tulajdonságai:

- > rendezettség;
- > szervezettség;
- > önjavító képesség;
- > reprodukció;
- > növekedés;
- > válasz ingerekre;
- > alkalmazkodóképesség;
- > energiafelhasználás.

Természetesen külön-külön a felsorolt tulajdonságok egyike sem elégséges, az élet megjelenéséhez ezek együttes fennállására van szükség.

A rendezettség mindig valamilyen szerkezetet jelent. A molekulák az élő anyagban nem véletlenszerűen helyezkednek el, szerkezetük funkciójukhoz, feladatukhoz igazodik. A szervezettség a tulajdonságok létrehozására szolgáló optimális mechanizmusokat, algoritmusokat jelent. Gondoljunk



A hemoglobin szupramolekula

Szupramolekula:

gyenge kovalens kötésekkel (datív kötés) és/vagy nemkovalens kötésekkel (hidrogénkötés, van der Waals-erők) kapcsolódó molekulák rendezett halmaza.

Hidrogénkötés:

poláros kovalens kötésekben részt vevő, részlegesen pozitív töltésű hidrogénatomok (O–H, N–H) és nagy elektromegatívítású atomok (N, O, F), nemkötő, szabad elektronpárja között elektrosztatikus vonzóerő alakul ki. Ez a molekulák közötti kölcsönhatás a hidrogénkötés. A hidrogénkötés a legerősebb az intermolekuláris (molekulák közötti) kölcsönhatások közül.

csak a DNS James Watson és Francis Crick által fél évszázada megfejtett gyönyörű, célszerű szerkezetére.

A két kettős csavart képző cukorfoszfátvázat a négy bázis – a timin, az adenin, a citozin és a guanin – úgy kapcsolja össze, hogy az adenin csak a timinnel, a citozin csak a guaninnal alkot párokat. Ez az alapja az információtárolásnak és a molekula biológiai szintézisében szerepet játszó molekuláris felismerésnek is.

Vagy nézzük meg a vér oxigén- és szén-dioxid-szállításában szerepet játszó hemoglobin-**szupramolekula** szerkezetét.

A négy spirálisan csavarodott polipeptidlánc mindegyike – mint egy zsebben – egy úgynevezett hemmolekulát (porfirin-molekulákat) tartalmaz, mely kétdimenziós kapszulaként, befelé fordult nitrogénatomjaival vasionokat köt meg. A vasionok a szállítandó oxigénmolekulákat fogják megkötni.

Általában jellemző a biológiai szupramolekulákra, hogy üreges tárolókat, zsebeket tartalmaznak. Nagyon lényeges, hogy az üregek váza, alakja és mérete flexibilis legyen. A nyílásaikon és belső felületükön helyezkednek el az oxigén-, a nitrogén- vagy a kénatomok, amelyek mindegyike erősen vonzódik a fémionokhoz, illetve más molekulák hidroxidjainak vagy aminjainak hidrogénjeihez, megalapozva ezzel a molekuláris felismerést.

A zsebbel rendelkező szupramolekulák gazdaként viselkednek a látogató vendégmolekulák számára. A gazda–vendég kapcsolatok kialakulása igen lényeges jellemzője a szupramolekulák szerveződésének. Talán a legnagyobb zsebbel rendelkező biológiai szupramolekula a ferritin, amely vasat tárol a májban és a lépben. A molekula mintegy 8 nanométer átmérőjű üregét 24 ellipszoiddá csavarodott, egymással nemkovalens kötéssel kapcsolódó polipeptidlánc alkotja. Egy proteinmolekula mintegy 4500 vasatomot képes tárolni.

A biológiai szupramolekulák mindegyike önszerveződéssel alakul ki. Az önszerveződés az alapvető hajtóereje a feladatukhoz célszerűen kialakuló szupramolekuláknak.

Az élő anyag nagymolekuláinak fontos tulajdonsága az önjavító képesség, azaz hogy meghibásodásuk esetén eredeti állapotuk visszaállítására törekszenek. A baktériumok, a sejtek – de a náluk egyszerűbb szervezet, a DNS-molekula is – osztódással pontos másait hozzák létre. Ez a reprodukció az egyik legizgalmasabb tulajdonság. A reprodukcióra képes szupramolekulák kémiai felépítése a molekuláris építészet egyik nagy kihívása.

A DNS-molekula reprodukciójának mechanizmusa maga a tökéletes szervezettség. A DNS másolása azzal kezdődik, hogy először az enzim-molekulák elbontják a bázisokat összekötő **hidrogénkötéseket**, és szétválasztják a kettős csavar két szalagját. Az enzimek szalaghoz kötődve folytatják az elválasztást. Később a polimerázenzimek cukrot, foszfátot és bázist tartalmazó nukleotidokat gyártanak. Egy új szalag kezd kialakulni. Mindegyik új bázis a bázispárképzés szabályai szerint készül, adenin timinhez, guanin citozinhez és fordítva. Rövidesen a másik szalaghoz is új szalag készül. Minden DNS-molekula egy régi és egy új szalagot tartalmaz. A másolat elkészült.

Az autokatalízis az a jelenség, amelynek során egy kémiai reakció terméke visszacsatolással gyorsítja az őt létrehozó reakciót. Ennek a jelenségnek

az alapján számos kísérlet folyik ma is reprodukcióra képes molekulahalmazok előállítására. Az élő anyag az örökölt információ alapján – a molekuláiban rögzített minta szerint – növekszik, fejlődik. Válaszol környezete ingereire, például megváltoztatja szerkezetét vagy ellenhatást fejt ki. Az evolúciós fejlődés során egyre jobban alkalmazkodik környezetéhez. Az összes eddigi folyamat fenntartásához, mint tudjuk, energiára van szükség.

Izgalmas kérdés: vajon eléri-e a tudomány azt a fejlettséget, amely lehetővé teszi élő anyag létrehozását szintetikus kémiai úton felépített molekulahalmazok segítségével? A kérdés természetesen több más tudományterületet is érint, megvitatása külön előadást érdemelne. Egy biztos: a szupramolekuláris kémia fejlődése jelentősen hozzájárulhat az élet eredetének megértéséhez a prebiotikus kémia törvényszerűségeinek feltárásához.

Az említett tulajdonságok valamelyikével rendelkező anyagok előállítása az emberiséget újabb technikai forradalom küszöbéhez vezetheti. Az új anyagok, az úgynevezett intelligens anyagok fejlesztése területén már eddig is számos eredmény született.

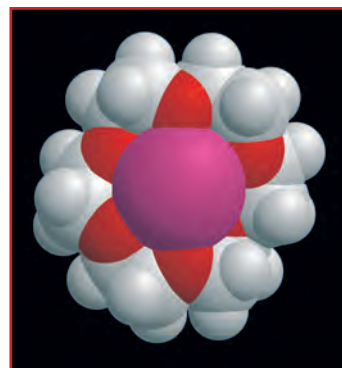
Szupramolekulák kialakítása kovalens kötéssel

Az élő anyag molekuláris szerveztségének vizsgálata során felismert szerkezeti motívumok, a molekuláris felismerés alapját képező és a gazda–vendég kapcsolatokat kialakító két- és háromdimenziós szerkezetek, **makrociklusok**, kapszulák és csavarszerkezetek előállítása 1967-ben kovalens kémiai kötések eredményező klasszikus szintézismódszerekkel kezdődött. Charles Pedersen, a Du Pont amerikai cég kémikusa egy szintézis során nem várt mellékterméket, egy 18 oldalú hat oxigénatomot és két benzolgyűrűt tartalmazó makrociklust nyert, amelyet később koronaéternek nevezett el a molekula alakja miatt.

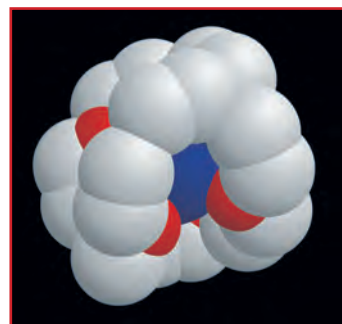
A dibenzo-koronaéter elektronpár-donációra képes oxigénatomjai közötti távolságot távtartó elemek, két benzolgyűrű és négy etilcsoport feszítik ki. A gyűrű távtartó elemeinek kádszerű mintázata a szénatomok tetraédres kötési irányjai miatt alakul ki. Pedersen azt tapasztalta, hogy a benzolban egyébként nem oldódó kálium–permanganát só a koronaéter benzolos oldatában lila színnel oldódik. A jelenséget úgy értelmezte, hogy a káliumion „beesett a molekula centrumába”, tehát gazda–vendég kapcsolat alakult ki a koronaéter-molekula és a káliumion között. Később Pedersen csak etilcsoport távtartó elemeket tartalmazó öt-, hat-, hét- és tízfogú koronaétereket is előállított kémiai szintézissel. A belső méretükben fokozatosan növekvő öt-, hat- és hétfogú gyűrűs ligandumok a növekvő ionsugarú nátrium-, kálium- és céziumionok befogadására alkalmasak. Később előállították az azo-koronavegyületeket is, amelyekben részben vagy egészben nitrogénatomok helyettesítik az oxigénatomokat és a koronaéterek nem záródó láncú analógjait, a podandokat.

Makrociklusos vegyület:

minimálisan tizenkét szénatomot tartalmazó gyűrűs szerkezetű szerves vegyület. A makrociklusos vegyületek tartalmazhatnak egy vagy több egymáshoz kapcsolódó gyűrűt, és összetevődhetnek egymást átkulcsoló gyűrűkből is. Az aromás gyűrűkből kialakuló makrociklusok merev szerkezetet képeznek. Az aromás gyűrűk összekapcsolódhatnak egy vagy két szénatomot tartalmazó távtartó elemekkel (*spacer*) is. A legismertebb makrociklusos vegyületek a koronaéterek, kriptandok, szférandok, cikodextrinek és kalixarénok.



A koronaéter-céziumion komplex szerkezete



A kriptand molekuláris tároló szerkezete



Kriptandok:

flexibilis térbeli makrociklusok, a koronaéterek háromdimenziós analógjai. A vendégionokat kapszulaként körülvevő molekula elnevezését a görög kriptosz (elrejtett) kifejezés után nyerte. Felfedezésükhöz kapcsolódik Jean-Marie Lehn Nobel-díja (1987).

Szférandok:

merev térbeli makrociklusos gazdamolekulák, melyek donor kötőhelyeiket a vendégionok és vendégmolekulák megjelenése előtt is a gyűrű belseje felé fordítják, nagyfokú szelektivitást biztosítva ezzel a molekuláris felismeréshez. Felfedezésükhöz kötődik Donald Cram Nobel-díja (1987).

Kalixarének:

makrociklusok, amelyek p-szubsztituált fenolok és formaldehid kondenzációjával keletkeznek. Kationok és neutrális molekulák gazdái. Komplexek képzésekor vázaalakot vesznek fel. Elnevezésüket is az antik görög vázákhöz (*calixcrater*) való hasonlóságuk miatt kapták.

Membrán:

környezetét két térfélre osztó, vékony réteges szerkezetű anyag. A membrán szelektíven szabályozza a két térfél közötti tömegtranszportot.

Pedersen munkáját követően Jean-Marie Lehnnek és munkatársainak tudatos tervezéssel sikerült szintetizálni a koronaéterek háromdimenziós analógjait, amelyeknek ionmegkötő képessége tízezerszer jobb, mint a koronaétereké. A vendégionokat és vendégmolekulákat erősen megkötő új gazdavegyületeket **kriptandok**nak nevezték el, miután a gazdavegyület térszerűen körülveszi, bezárja a vendégmolekulát.

A szupramolekulák előállításában elért eredményeiért Jean-Marie Lehn 1987-ben Charles Pedersennel és Donald Crammal megosztva kapott Nobel-díjat.

Cram érdeme egy újabb háromdimenziós makrociklustípus, a **szférandok** szintézise volt. A koronaéter-, podand- és kriptandmolekulák oldatban flexibilisek, hajlékonyak. E gazdamolekulák donor atomjai (a ligandum fogai) csak a vendéggel történő találkozáskor fordulnak a gyűrű belseje felé. A szférand-gazdamolekulák jóval merevebbek, és a kationokat megkötő oxigénatomok az ion felismerése előtt is a zseb felé irányulnak, növelve ezzel a gazda-vendég kapcsolat erősségét és a felismerés szelektivitását. A szférandok oxigénatomjai a vendég kationokat oktaéderesen veszik körül.

A fentiekén kívül még számos más, kémiai szintézissel előállított nagymolekula is fontos építőeleme a szupramolekuláris építészetnek. Konténer-típusú gazdamolekulák a porfirinek, a ciklodextrinek és a **kalixarén-molekulák**.

Érdekes jelenség, hogy bár a porfirin maga közel sík szerkezetű, negatív töltésű vendégmolekula megjelenésekor kádformát vesz fel, mint például a fluoridion esetében is.

Az út a molekuláris építkezésben az egyszerű anyagi építőelemektől – az atomoktól, az elektronoktól – a komplex anyagi rendszerekig, a naprendszerig, a galaxisokig, az élő és gondolkodó anyagig az anyag önszerveződésén keresztül vezet. Tehát a kicsitől a nagy felé történő építkezés technológiáját az önszerveződés jelenségének felhasználására kell alapoznunk.

A molekuláris önszerveződés jelensége

Mit is értünk önszerveződésen? Az önszerveződés olyan folyamat, amelyben valamely rendszer – általában a környezetével kapcsolatban álló nyílt rendszer – alkotórészei közötti kapcsolatok külső okok nélkül megerősödnek, és az anyag rendezettsége növekszik.

Bár maga a fogalom molekuláris jelenségekre alapozva jött létre, az önszerveződés jelensége nem korlátozódik a molekulahalmazokra. Bármilyen méretű anyagi komponensek – a molekuláktól a galaxisokig – képesek önszerveződésre, ha bizonyos feltételek teljesülnek. Az önszerveződésen alapul az oszcilláló kémiai reakció és az autokatalízis jelensége is. Spontán önszerveződő folyamat a biológiában a **membránok**, a sejtek és a különböző szervek kialakulása, de maga az élet folyamata, a növekedés és a fejlődés is. Ezen

túlmenően az önszerveződés jelensége ismert a szociológiában és a közgazdaság-tudományban is.

A molekuláris önszerveződés jelenségével mint szintézisstratégiával a kémia foglalkozik. A kémia kapcsolatainak a biológia és az anyagtudományok felé való bővülése mára már centiméteres nagyságrendre szélesítette ki az önszerveződés jelensége alapján előállítható molekulahalmazok dimenzióit. Az önszerveződés törvényszerűségei a különböző méretskálákon hasonlóak, de természetesen nem teljesen azonosak.

A molekuláris önszerveződés folyamata során a molekulák vagy a molekulák valamely részei spontán, nemkovalens vagy gyenge kovalens erők hatására halmazokba rendeződnek. Az önszerveződő molekuláris halmazok – szupramolekulák – szerkezetét a létrehozó molekuláik szerkezete, alakja és a molekuláris kapcsolatokat kialakító erők határozzák meg. Az illeszkedést lehetővé tevő alak tulajdonképpen taszítóerőt képvisel. Az önszerveződésben a vonzóerők mellett a taszítóerőknek is szerepe van. Klasszikus példája a taszítóerők által létrehozott önszerveződésnek a kanadai folyókon leúsztatott farönkök spontán szerveződése.

Az önszerveződéssel kialakult molekuláris halmazok egyensúlyi vagy metastabilis állapotban vannak még akkor is, ha maga a folyamat általában távol van az egyensúlytól. A molekuláris önszerveződést már jóval az előtt ismerték a kémiában, az anyagtudományokban és a biológiában, mielőtt az önszerveződés jelenségének kutatása önálló tudományterületté, a kémiai szintézis stratégiájává vált volna. Molekuláris kristályok képződése, kolloidok és **lipidmembránok**, fázisszeparált polimerek vagy önszerveződött molekuláris monorétegek létezése ugyanolyan jól ismert, mint a polipeptid-láncok csavarodása a proteinekben. A ligandumok receptorokkal történő asszociációja is önszerveződéssel jön létre. Keskeny a határ az önszerveződött molekulahalmazok, a molekuláris felismerés és a komplexképződés jelensége és minden olyan folyamat között, melynek során kevésbé rendezett halmazokból rendezettebbek jönnek létre.

A molekuláris rendszerek önszerveződésének sikeressége több feltételtől függ. Az önszerveződéshez valamilyen hajtóerő, tehát kölcsönhatás és a komponensek közelsége, egyensúlyi szeparációja szükséges. Az egyensúlyi szeparációt a vonzó- és taszítóerők egyensúlya hozza létre. Molekulák között specifikus, általában irányított kölcsönhatás kell a kötés létrehozásához. Az önszerveződéssel generált szerkezetek reverzibilisek vagy flexibilisek, a folyamat során kijavíthatják hibáikat. A komponensek közötti kötések erősségének összemérhetőnek kell lennie a szerkezetet romboló erőkkel, amelyeket a hőmozgás teremt. Az önszerveződés általában folyadékban vagy határfelületen történő mozgás hatására jön létre. A komponensek és a közeg molekuláinak kölcsönhatása az önszerveződés folyamatára is hatással van. Az önszerveződés létrejöttéhez szükséges a molekulák mobilitása; az oldatokban ezt a hőmozgás biztosítja.

Jól illusztrálja az önszerveződés jelenségét George Whitesides demonstrációs kísérlete. Polimerolvadékot, melybe stroncium-ferrit mágneses kompozitot adagolt, háromszög alakú, mindhárom oldalán azonos pólusú, állandó mágnesekkel körülvelt konténerbe öntött.



Farönkök spontán önszerveződése

Lipid-kettősréteg:

a lipid-kettősréteg amfifil lipidekből (zsírsavak) felépülő membrán. Az amfifil molekulák hidrofíl (a vízmolekulákkal hidrogénkötést létesítő) végcsoportot és hosszú hidrofób (víztaszító) szénhidrogénláncot tartalmazó vegyületek. Amfifil molekulák alkotják a detergenset és a szappanokat is. A vízben önszerveződéssel kialakuló membránban a lipidek két egymással érintkező réteget alakítanak ki, amelyekben a hidrofób láncok a membrán belseje felé, a hidrofíl csoportok pedig a víz tömbi fázisa felé fordulnak. A lipid kettősréteg átjárható kis hidrofób molekulák számára, míg ionok és hidrofíl molekulák számára nehezen átjárható gátat képez. Vízmolekulák számára a kettősréteg szabadon átjárható.



Datív vagy koordinációs kötés:

olyan gyenge kovalens kötés, amelyben a kötő elektronpár mindkét elektronját ugyanaz az atom adja (donor, akceptor).

Van der Waals-féle erők:

Van der Waals holland fizikus a 19. században fedezte fel azt a molekulák közötti kölcsönhatást, mely gyenge elektrodinamikus vonzó/taszító erő, s nagyon kis távolságon belül, de szinte minden anyagra hat. A vonzóerők eredete a molekulák permanens dipólus momentumai és indukált dipólus momentumai közötti kölcsönhatásokra, illetve a London-féle diszperziós erőre vezethető vissza. A London-diszperziós erő közeli apoláros molekulák egymáson átmenetileg indukált dipólusainak kölcsönhatása. A van der Waals típusú vonzóerők mindegyike a molekulák közötti távolság hatodik hatványával fordítottan arányos. A távolság tizenkettedik hatványával fordítottan arányos taszítóerő-komponens az atomi elektronfelhők átlapolhatatlanságának a következménye.

A megszilárdulás után olyan mintákat nyert, melyeknek minden oldala azonos polaritású mágnesként viselkedik. Ezekből vékony (háromszög alakú) lapkákat vágott, amelyek vagy északi, vagy déli sarkúak (az előállításuk során alkalmazott állandó mágnesek polaritásától függően). A különböző színre festett „északi” és „déli” mágnesek lassan keringtetett vízben úsztatva bizonyos idő elteltével önszerveződéssel szabályos mintázatba tömörültek. A demonstrációs kísérletben az összefüggő alakzat kialakulásához a kötést a mágneses erő, az illeszkedést a minták alakja biztosította.

Milyen erők vezérlik a molekuláris önszerveződést? A szerves molekulák többnyire kovalens kémiai kötéssel összekapcsolódó szén-, hidrogén-, oxigén-, nitrogén-, foszfor- és kénatomokból állnak. Ezek közül a molekuláris kapcsolatok kialakításában kiemelkedő szerepe van a magányos elektronpárokkal rendelkező nitrogén-, oxigén- és kénatomoknak. A magányos elektronpárok képesek erős kölcsönhatást kialakítani más molekulák nitrogén-, oxigén- vagy kénatomjaihoz kovalens kémiai kötéssel kapcsolódó hidrogénatomokkal, illetve fématomokkal vagy fémmionokkal. Az első esetben hidrogénkötésről, a másodikban **datív** vagy **koordinációs kötésről** beszélünk.

A kölcsönhatásban az elektronpárral részt vevő atomok az elektron-donorok, az azt befogadók az elektronakceptorok. A nitrogén-, oxigén- és kén- vagy fématomok mintegy mágnesként megjelölik a molekulákat. Ez a megjelölés az egyik alapja a molekuláris felismerésnek. Ha a molekula több erős kölcsönhatásra képes donor, illetve akceptor atomi centrummal rendelkezik, akkor a megjelölés többpontos lesz.

A molekulahalmazok alakjának kialakulásában szerepe van még a gyenge, **van der Waals-féle** vonzó- és taszítóerőknek is. A molekulák alakja szintén szerepet játszik a felismerés jelenségében. A molekuláris önszerveződést tehát a molekulák koordinációs kötésre, illetve hidrogénkötésre való törekvése vezérli. A hajtóerő termodinamikai kényszer, mely az energiaminimumhoz vezető konfiguráció kialakítása felé vezérli a molekulahalmazt. Tulajdonképpen a molekuláit hidrogénkötéssel összetartó cseppfolyós víz is önszerveződéssel alakítja ki szerkezetét.

Az önszerveződés másik példája a lipidmembránok kialakulása vizes közegben. A vízmolekulák kölcsönhatása a molekula hidrofíl fejrészével vagy

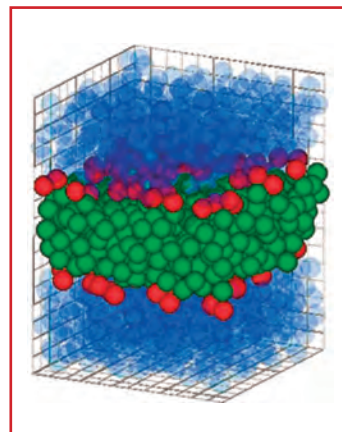
A kötési energiák nagyságrendje

		kJ/mol
kovalens kémiai kötés	H-OH	482
koordinációs kötés	Pt-N	180
hidrogénkötés	O...HO	20–40
van der Waals-erők	C...O	5
hőmozgás (25 °C)		3

más vízmolekulával jóval intenzívebb, mint a molekula hidrofób szénhidrogénláncával. Ezért amíg a fejrészek a tömbfázis felé fordulnak, a vízmolekulák kiszorulnak a láncok közül, és kialakul a membránszerkezet.

Az önszerveződés jelensége látszólag ellentmond a termodinamika második főtételének, mely szerint a zárt rendszerek entrópiája – rendezetlenségének mértéke – a változások során mindig növekszik. De valójában az önszerveződés és a második törvény nincs ellentmondásban egymással. Egy rendszernek lehetősége van rendezettségét növelni – vagyis entrópiáját csökkenteni – környezetébe történő entrópiaátadással. Nyílt rendszerekben az önszerveződés motorjaként szolgáló rendszeren átfolyó anyag- és energiaáram teszi lehetővé ez entrópia átadását a környezetnek. Úgy tűnhetne, hogy a zárt rendszerek entrópiájukat csak növelhetik, bennük az önszerveződés jelensége nem léphet fel. Valójában zárt rendszerekben is növekedhet a mikroszkopikus rendezettség, miközben makroszkopikus rendezettségük rovására növekszik az entrópiájuk. Természetesen makroszkopikus rendezetlenségük ilyen esetben jóval nagyobb mértékben fog növekedni, mint mikroszkopikus rendezettségük. A biológiai önszerveződés sok esetben ilyen.

Az eddig elmondottakból kitűnik, hogy mára több megoldást és számos építőelemet megismertünk a természetes molekuláris építkezés technológiájából, sőt magunk is elő tudunk állítani jó néhányat közülük. Az elmúlt évtizedben – az ismeretek birtokában – kialakult a racionális molekuláris építészet tudománya, és megkezdődött az építkezés. Vizsgáljuk meg, mi szükséges egy építmény tervezett építéséhez!



Lipidmembrán

Tervezett építkezés molekulákkal

Minden építménynek funkciója van. A funkció ellátásához stabilitással, szerkezettel kell rendelkeznie, melyet építőelemeinek stabil kötésével ér el. Mindnyájan csodáljuk a katedrálisok szemet gyönyörködtető tartóoszlopait, íveit, térkitöltő elemeit, amelyeknek az esztétikai élmény nyújtása mellett fontos statikai feladatuk van.

Az építőelemek lineárisak vagy íveltek. A térbeli építkezés meghatározott hajlásszögű, úgynevezett sarokelemek meglétét is igényli. Nagyon fontos szerepe van az építmények szimmetriájának, nemcsak esztétikai, hanem statikai szempontból is.

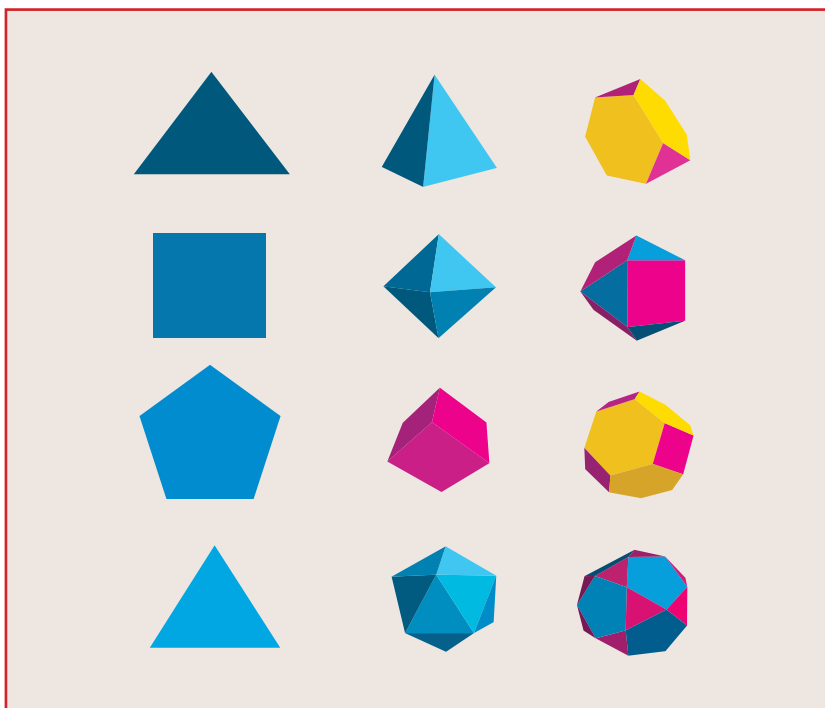
Molekuláris építmények tervezésénél is szükségünk van építőelemekre, lineáris térkitöltőkre és a sarok feladatát betöltő elemekre, melyek kovalens kémiai szintézissel, kovalens kötéssel jönnek létre. A kötést az elemek között intermolekuláris kölcsönhatások, a hidrogénkötés és a fémek kötések fogják biztosítani. Ezért az elemeknek a feladatuk által megjelölt szerkezeti helyen – egy, kettő vagy több ponton – ilyen kötések képzésére képes csoportokkal kell rendelkezniük. Az építőelemeket a szupramolekuláris kémiában **tekton**oknak nevezzük. Az építkezés technológiája már ismert, ezt a molekulák önszerveződésének jelenségére alapozhatjuk.

Tekton:

rendezett molekulahalmazok építőeleme. Olyan, mint a téglala vagy a gerenda az építményeknél. A molekuláris építészetben lineáris, anguláris vagy ívelt szerkezetű molekulák használhatók tektonként.



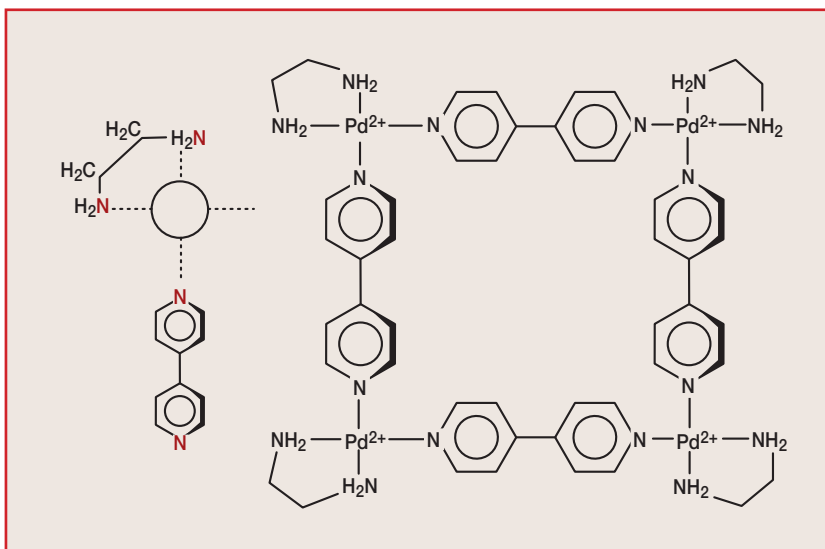
Szabályos síkbeli és térbeli testek
mintázatai és szerkezeti elemei.
A mintázatok lineáris és
sarokelemeket tartalmaznak



Nézzük meg, milyen építőelemekre van szükségünk, ha szabályos síkbeli alakzatok, vagy például a platóni testek vagy ezek csonkolt változatainak mintázatával és szimmetriájával rendelkező molekulahalmazokat szeretnénk felépíteni.

Látható, hogy ezek mindegyike három vagy több éllel – lineáris elemmel (L) – és kettő, három vagy négy éllel – lineáris elemet – összefogó csúccsal – **anguláris sarokelemmel** (A) – rendelkezik. Például egy háromszög három kétpontos 60° -os sarokelemet és három kétpontos lineáris elemet igényel ($A_3^2L_3^2$). Négy 90° -os kétpontos sarokelem és négy kétpontos lineáris elem négyzetet ($A_4^2L_4^2$), nyolc hárompontos sarokelem, 12 kétpontos lineáris elemmel kockát fog eredményezni ($A_8^3L_{12}^2$).

Négyzet alakú molekuláris halmaz.
Fujita japán vegyész szintetizált
először 1990-ben négy
sarokból és négy lineáris
tektonból álló molekulát
(P. J. Stang és B. Olenyuk nyomán)



A molekuláris négyzetet először Fujita japán kémikus szintetizálta 1990-ben. Lineáris két pontos térkitöltő elemnek a 4,4' bipiridil-molekulát használta fel. A molekula két bipiridil-gyűrűje lineáris, egy-egy nitrogénatom van a molekula tengelyének végpontjaiban.

Kétpontos sarokelemként etilén-diamin-palládium-komplexet készített. A fémek az etilén-diamin nitrogénatomjaival koordinációs kötést képeznek, leárnyékolják a fém körüli két síknegyedetet. A négyzet elkészítése egyszerű volt. Ha etilén-diamin-palládium-nitrátot és ekvivalens mennyiségű bipiridil-vegyületet metanol-víz elegyben feloldunk, tíz percig szobahőmérsékleten lassan kevergetjük, az oldatból csapadék válik ki, melynek kémiai analízise és NMR-vizsgálata igazolta az önszerveződéssel keletkezett sík, négyzet alakú molekula létrejöttét. A szintetizált négyzet alakú molekula gazdamolekulaként viselkedik aromás vendégmolekulák, mint például a naftalin esetében.

Az első négyzet alakú molekulát továbbiak követték. Hosszabb, különböző módon szubsztituált áthidaló elemeket és bonyolultabb sarokelemeket felhasználva négyzet, téglalap és háromszög alakú molekulák készültek. Sarokelemnek platinát, titánt, nikkelt és rézatomokat is használtak. Érdekes kérdés: mikor alakul ki a molekula szerkezete? Létrejön-e a végleges szerkezetük már az oldatban, vagy csak a kristályszerkezet kialakulásakor? Kristályát oldószerben feloldva és szerkezetét oldatfázisban röntgendiffrakcióval és NMR-mérésekkel vizsgálva kimutatható, hogy a molekulahalmaz váza oldatban is téglalap alakú, tehát elemei nem disszociálnak.

Peter Stang és munkatársai a fémek két síknegyedben történő árnyékolásához **koronaétereket** és **porfirinszármazékokat** is felhasználtak. A fém körül három síknegyedetet leárnyékolva, 120°-os sarokelemet használva, molekuláris hatszöget is előállítottak. A ciklusos molekulák üregei kisméretű vendégmolekulák tárolását teszik lehetővé. Az oldalakon vagy sarokpontokhoz kapcsolódva további ciklikus motívumok – például koronaéter-, ciklodextrin- vagy porfirinmolekulák – aktív centrumai lehetnek, amelyek elősegítik további, harmadlagos szerkezetek önszerveződéssel történő kialakulását, hasonlóan a biomolekulákéhoz.

Az előzőekben leírt reakciók talán egyszerűnek tűnnek, de nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy ezeknek a molekuláknak a szintéziséhez számos technikai körülmény biztosítására és a reakció közben tartására van szükség. Fontos tényező a megfelelő oldószer, a pH és a hőmérséklet kiválasztása. Meghatározó szerepe van a sarokkapcsolatokhoz kiválasztott fémnek is. Például a platina > palládium > ruténium sorrendben növekszik a kialakuló szerkezet stabilitása. Ezeknek a technikai részleteknek az ismeretében azonban az építőelemek arányának pontos betartásával (sztöchiometria) az önszerveződés létrejön, kialakulnak a várt molekulák. A komponensek önszerveződése nem mindig megy végbe gyorsan. Néha órákra, néha napokra van szükség, míg felismerik egymáshoz illeszkedésük energetikailag kedvező pontjait.

A szerkezetek körülményektől függő stabilitása érdekes jelenséget hoz létre. A gyengébb platina-nitrogén kötés a hőmérséklet és az oldat anionkoncentrációjának növelésével felbomlik, disszociál, elvonva a feleslegben

Anguláris sarokelem:

síkidomok oldalainak vagy poliéderek éleinek adott szögű illeszkedését kialakító építőelem.

Koronaéterek:

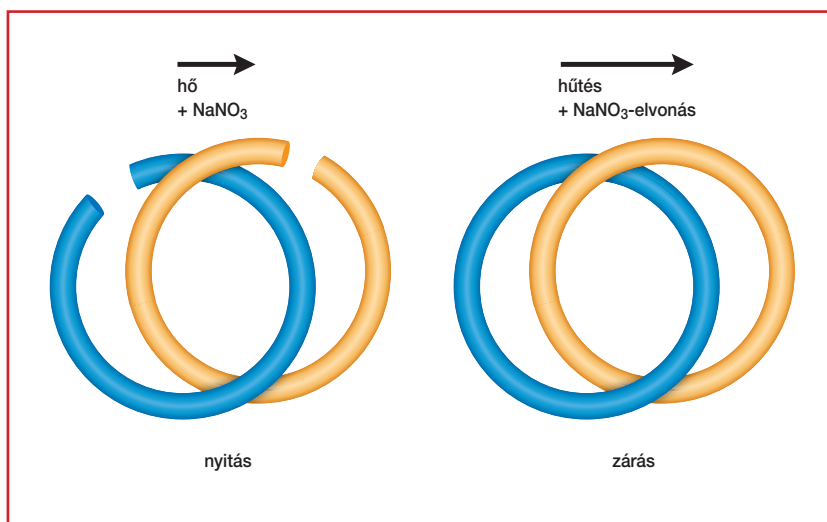
a koronaéterek flexibilis makrociklusok, szén-, oxigén- és hidrogénatomokat tartalmazó koronaszerű gyűrűs vegyületek. A gyűrű átmérőjétől függően különböző méretű kationokat, semleges molekulákat képesek megkötni szelektíven. A vendégionok vagy vendégmolekulák úgy illeszkednek a gyűrűbe, mint kulcs a zárba. Felfedezésükhöz kapcsolódik Charles Pedersen Nobel-díja (1987).

Porfirin:

négy kovalensen összekötött heterociklusos pirrolgyűrűt tartalmazó aromás makrociklus. Belső terében könnyen megköt fématomokat. Vasatomokat megkötő porfirin-makrociklus a hemoglobin alkotórésze, a hem; magnéziumot megkötő a klorofil alkotórésze.



Gyűrűs szerkezetek összekapcsolása. Ciklikus molekulahalmazok növekvő hőmérséklet és ionerősség hatására kinyílhatnak. Csökkentve a hőmérsékletet és az ionerősséget, újra bezárulhatnak.

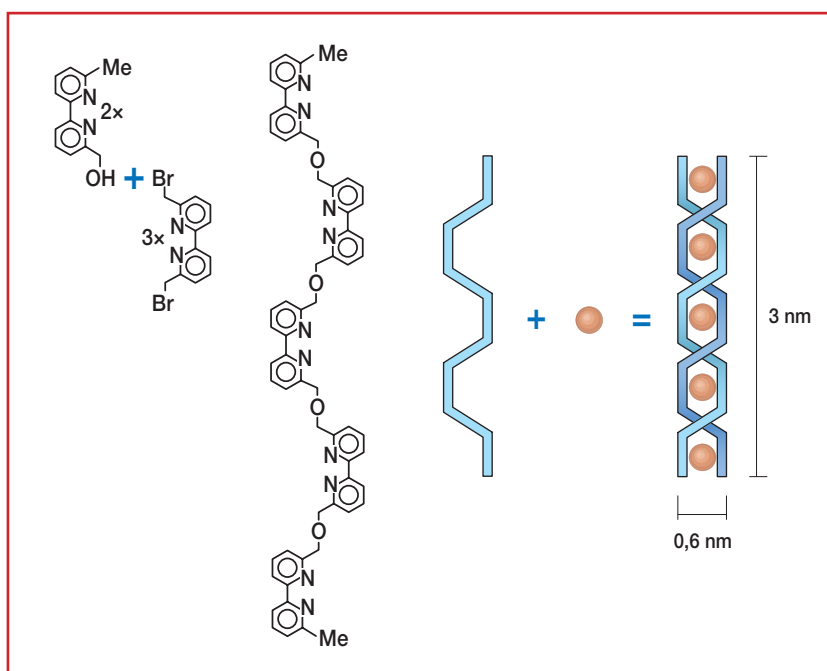


jelen levő anionokat, majd az oldatot ismét lehűtve visszaalakul. Ennek eredményeképpen a nagyobb hőmérsékleten kinyílt ciklusok, téglalapok vagy háromszögek átkulcsolódnak, majd lehűtve így is maradnak (N. Takeda és munkatársai, *Nature*, 1999).

Tehát két vagy több ciklikus szerkezet összeláncolóva zárat alakíthat ki. A hőmérséklet és ionerősség szabályozásával pedig kulcsot nyerünk a zárhoz.

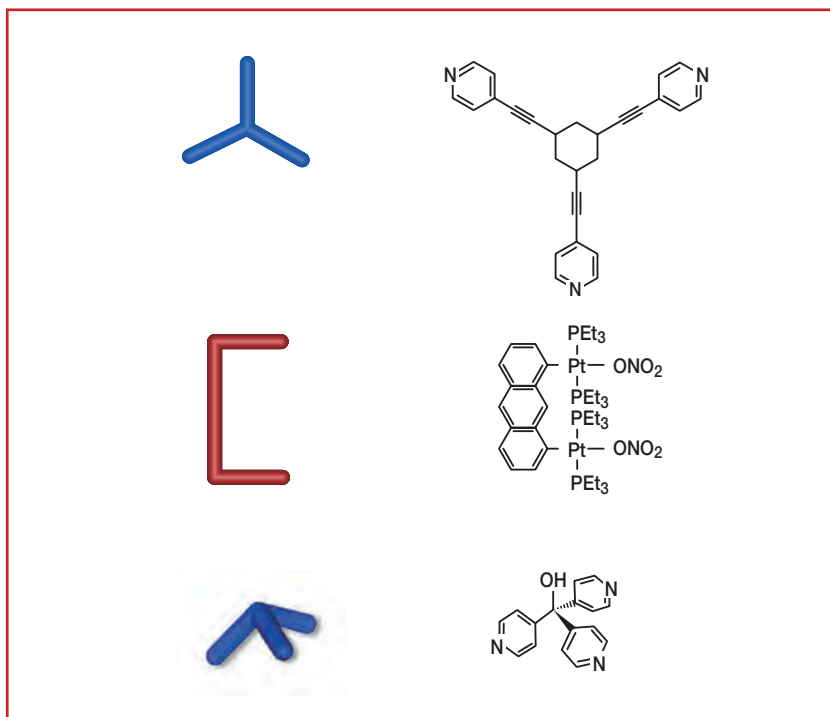
A molekulák bizonyos **kovalens kötése**i körüli forgási szabadsága lehetőséget nyújt csavarszerkezet, sőt kettős és hármas csavarszerkezet mesterséges kialakítására is. Jean-Marie Lehn és munkatársai már 1987-ben 2-OH-3-Br-bipiridin-molekulákkal oligo-bipiridin flexibilis szálakat állítottak elő. A szál flexibilitását a bipiridinegységeket összekötő oxigének körüli szabad elforgás eredményezte. Réz(I)-ionok jelenlétében a szál meg-

Szintetikus kettőscsavar molekula. Jean-Marie Lehn és munkatársai 1987-ben bipiridin-molekulákból flexibilis oligobipiridin-szálakat állítottak elő. Réz (I)-ionok jelenlétében a szálak megcsavarodnak, és a rézionok körül szabályos kettős csavart alakítanak ki



csavarodik, és két szállal a fémionok körül szabályos kettős csavar alakul ki. Minden kation két bipyridinegységet koordinál tetraéderes elrendezésben. A nanoméretű kettős hélix 3 nanométer hosszú és 0,6 nanométer az átmérője.

Vajon mi az oka annak, hogy az önszerveződés előnyben részesíti a makrociklusos szerkezetek kialakulását a lineáris szerkezettel szemben? Vajon mi hajtja a bipyridilszállakat, hogy kettős csavart alkossanak a rézionok körül? Miért előnyösebb az önszerveződés során a magasabb fokú szimmetriával rendelkező szerkezetek kialakulása, mint az összes többi lehetséges elrendeződés?



Tektonszerkezetek (S. R. Seidel és P. J. Stang nyomán)

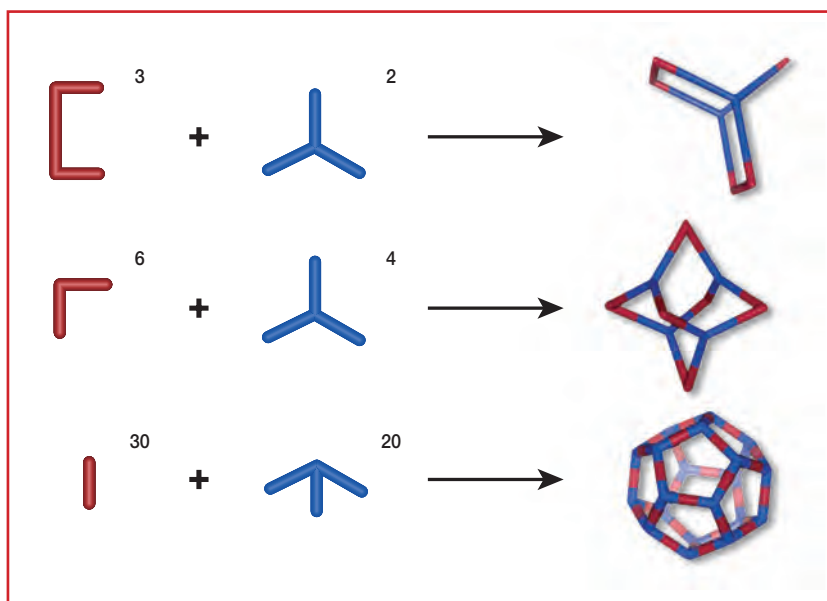
Ennek az oka az, hogy az energia minimalizálásának igénye a zárt ciklusok és a spirális szerkezetek létrejöttének kedvez, mivel ezek kialakulása esetén egy építőelemre fajlagosan több energetikailag kedvező kötés jut, mint az azonos számú elemből álló lineáris szerkezet esetében. A zárt ciklusok elemeinek számát pedig a legkisebb entrópiainövekedés igénye minimalizálja. A makrociklusos szerkezet kialakulásakor a komponensek szabadsági fokainak száma csökken. A csökkentéshez szükséges energia a minimális számú komponenssel kialakuló ciklus esetében lesz a legkisebb. Az említett okok teszik lehetővé háromdimenziós szerkezetek létrehozását is. Az 1990-es években sikeresen szintetizáltak tetraéderes és oktaéderes szimmetriájú molekulahalmazokat. 1998-ban Roche és munkatársai molekuláris kockát szintetizáltak, 8 hárompontos sarokelemből és 12 lineáris bipyridil elemből. Eredményüket leíró közleményük első mondata a következő volt: a nyolc oktaéderes fém „sarok” és 12 lineáris „él” egy lépésben szupramolekuláris kockát alakított ki. A fém ruténium volt, amelyet három oktaéderes irányban egy kisebb ligandummal leárnyékoltak.

Kovalens kémiai kötés:

molekulák atomjai között közös elektronpárral vagy elektronpárokkal megvalósuló kötés. Ha a kötést létesítő közös elektronpárhoz mindkét atom egy-egy ellentétes spinű elektronnal járul hozzá, erős kémiai kötés jön létre. Gyengébb kovalens kötés alakul ki, ha a kötést létesítő elektronpár mindkét elektronja az egyik atomtól (donor) származik. Az ilyen kovalens kötést datív kötésnek vagy koordinációs kötésnek, az elektronpárt befogadó atomot pedig akceptornak nevezzük.



Tektonok molekuláris
poliéderekhez



Ma már a szupramolekuláris szerkezetek szintézise mesterséggé vált. Megfelelő szerkezettel és funkciós csoportokkal rendelkező építőelemekből a legkülönbözőbb szimmetriájú térbeli mintázat szintetizálható.

Illusztratív példája az elmondottaknak a Peter Stang laboratóriumában szintetizált molekuláris trigonális prizma, csonkolt tetraéder és dodekaéder is.

Látható, hogy a speciális térszerkezetű molekuláknak nagy belső terük van, amely ionok és kisebb molekulák tárolását teszi lehetővé. A kémia új iránya ma már képes mesterséges úton a biomolekulákra jellemző molekuláris kapszulákat, tárolókat vagy csavarszerkezeteket előállítani. Ebben az izgalmas munkában hazai kutatók, a Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémia Tanszéke, a debreceni és veszprémi egyetemek, továbbá a Kémiai Kutatóközpont kutatói is részt vesznek.

A kémia új iránya több más területen is biztató eredményekre vezetett. Az egyik ilyen terület a DNS-molekulától ellesett molekuláris másolás mesterséges megvalósítása. Julius Rebek, a Massachusettsi Technológiai Intézet munkatársa szintetizált olyan, két-két kölcsönhatási centrummal rendelkező X és Y molekulát, melyekből kialakuló XY molekulahalmazok gyorsítják, katalizálják további XY halmazok kialakulását. Ez még nem a DNS-molekulánál megfigyelhető igazi molekuláris másolás vagy klónozás, de mindenesetre már megközelíti azt.

Ma még beláthatatlan azoknak a kutatásoknak a jelentősége, melyek a molekuláris kapcsolók, molekuláris gépezetek előállítása területén folynak. Kapcsolókkal az élet számos területén találkozhatunk. Szerepük van áramkörökben, számítógépeink memóriájában, kapcsoló a vízcsap és a vasúti váltó is. Az egyszerű kapcsoló kétállású. A kapcsolás hatására az eszköz igen vagy nem választ ad. Bizonyos szerves molekulák megváltoztatják szerkezetüket és elektromos tulajdonságaikat kémiai, elektromos vagy optikai hatásra. A változás általában elektrokémiai választ vagy fényemissziót vált ki. Ha a választ fénnel gerjesztettük, akkor a kisugárzott fény hullámhossza

általában különbözik a változást gerjesztő fény hullámhosszától. A változás általában visszafordítható, ha megszüntetjük a létrehozó hatást, vagyis ezek a molekulák kapcsolóként működnek. A világ számos területén intenzív kutatások folynak ilyen molekuláris kapcsolók szintézisére. A kutatók számos eredményt értek el igen/nem, illetve és/vagy kapcsolatokból álló, összetett logikai feladatokat megoldó molekuláris kapcsolórendszerek előállításában. Gondoljuk csak meg: elindultunk a molekuláris számítógép megvalósítása felé!

A molekuláris építkezés egy harmadik igen jelentős területe a különböző határfelületeken lejátszódó molekuláris önszerveződés jelenségének felhasználására épül. Mivel ennek a területnek már ma is igen nagy a gyakorlati jelentősége, részletesebben szeretnék beszélni róla.

Molekuláris építészet felületeken

Napjainkban fontos területté vált a szilárdtestek felületének módosítása, funkcionálizálása. A világ számos országában foglalkoznak ilyen kutatással, hazánkban több egyetemen (szegedi, debreceni és budapesti) és az akadémiai kutatóhálózat több intézetében is.

A felületek tulajdonságai befolyásolják eszközeink hatékonyságát (súrlódás, korrózióállóság stb.) és hatással lehetnek processzoraink méreteinek csökkentettségére is. Célszerű módosításukkal hatékonyabb, sőt új eszközöket is készíthetünk. A módosításhoz felhasználhatjuk új eszközeinket, vagy kihasználhatjuk a felületi atomok és molekulák között kialakuló új kötések, a felületen molekuláris filmet létrehozva módosíthatjuk a tömbi fázis tulajdonságait.

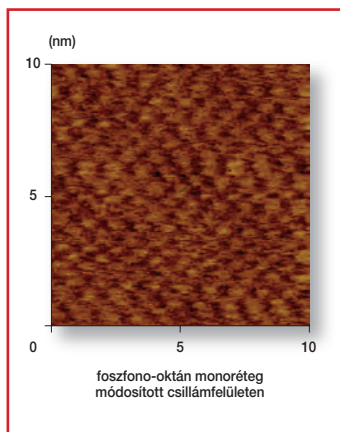
A pásztázó tűszondás mikroszkópról már korábbi előadásokban is volt szó (lásd Mihály György – ME 2. köt. 241–258. p. – és Gyulai József – ME 3. köt. 213–230. p. – előadását). Én azt szeretném hangsúlyozni velük kapcsolatban, hogy ezek a nanométeres világról képet adó berendezések bizonyos értelemben maguk is nanoeszközök. E mikroszkópok közös jellemzője, hogy egy speciálisan kialakított tű alakú szondát atomi méretű lépésekkel mozgatunk a vizsgált felülettől igen kis távolságra, mintha csak egy miniatürizált lemezjátszó-tűvel tapogatnánk le a felületet. A letapogatás során mérjük a tű és a felület között fellépő kölcsönhatásokat, melynek nagyságát a felület mentén ábrázolva megkaphatjuk a felület atomi szintű morfológiáját. A mért kölcsönhatások fajtájától függően beszélünk a különböző típusú pásztázó tűszondás (SPM) mikroszkópról. A **pásztázó alagútmikroszkóp (STM)** esetében például a tű és a felület között folyó alagútáramot mérjük, az első ilyen berendezés megalkotásáért Gerd Binnig és Heinrich Rohrer 1986-ban fizikai Nobel-díjat kapott. Ennek a mikroszkópnak a továbbfejlesztett változata az **atomerő-mikroszkóp (AFM)**, amelyben egy mechanikus rendszer érzékeli az atomi vonzó és taszító kölcsönhatási erőket, a vele összeköttetésben lévő lézeroptikai rendszer jeleiből pedig rekonstruálható a felület atomi mintázata.

Pásztázó alagútmikroszkóp (STM):

a pásztázó alagútmikroszkóppal (*Scanning Tunneling Microscope*) atomi felbontású képet készíthetünk vezető anyagok felületéről. A képalkotás a felületet atomnyi távolságban pásztázó tű és a vezető felület atomjai között folyó áram, az úgynevezett alagútáram mérésén alapul.

Atomerő-mikroszkóp (AFM):

az atomerő-mikroszkóp (*Atomic Force Microscope*) képalkotása a felületet pásztázó tű és a felület atomjai között fellépő erő mérésén alapul. Az AFM tűjével atomi méreteken módosíthatjuk a felületet.



Összeszerveződött réteg molekuláris rendezettségének vizsgálata atomerő-mikroszkóppal

Szol-gél eljárás:

Az ún. „szol-gél eljárás” azon nanokémiai módszerek gyűjtőfogalma, amelyekben nanoméretű részecskéket tartalmazó kolloid rendszereket (szolokat) alkalmaznak ultravékony bevonatok vagy nanoszerkezetű poranyagok előállítására. Az eljárás során első lépésben jellemzően fémorganikus, például alkoxid-típusú vegyületekből folyadékközegben állítják elő a nanorészecskéket. Ezt követően az előállított szolokból alakítják ki a bevonatokat különböző rétegeképzési technikákkal, például bemerítéssel vagy szórással. A bevonat végső állapotát szárítási és hőkezelési lépések során alakítják ki.

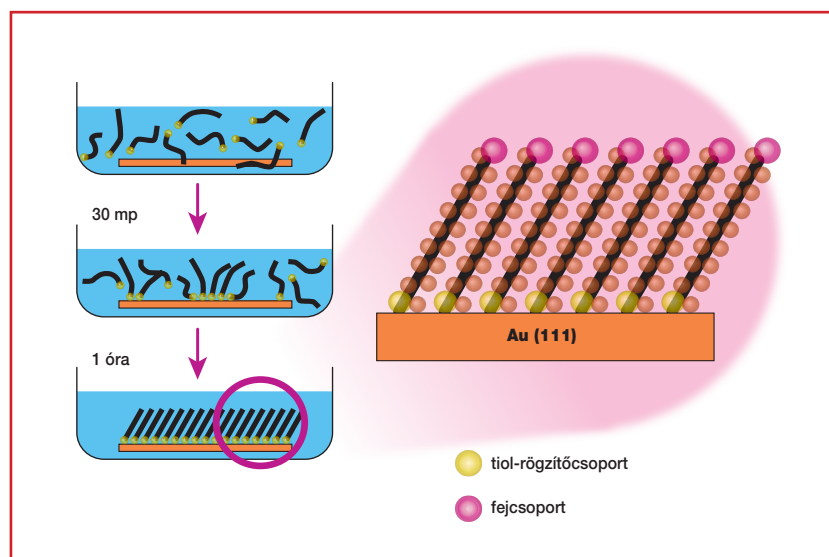
Az alkántiol molekulák önszerveződése aranyfelületen

Meg kell említenünk, hogy a leképezésen túl a tűszondák molekuláris manipulációkra is alkalmasak. A tű és a felület közötti kölcsönhatások külső irányításával nanoméretű mintázatok alakíthatók ki, atomok és molekulák mozdíthatók el, illetve helyezhetők tetszés szerinti helyre rendezetten a felületen. Ma már a tűszondás eszközök a felületi molekuláris építéssel nélkülözhetetlen eszközeivé váltak.

A felületek molekuláris filmmel való módosításához kihasználjuk a felületi atomok és módosító molekulák között kialakuló kapcsolatot, az önszerveződés jelenségét. A kötés lehet átmeneti és tartós is. Átmeneti kötés alakul ki például vákuumban az etilénmolekula és nemesfém katalizátorok felületi atomjai között. A fém-szén kötés hatására megváltozik a molekula szerkezete – elveszti metil-csoportjának hidrogénjeit –, majd a kötés felszakadása után új molekulává, etánná alakul. Tartós kötés kialakulásakor a molekulák a felületen önszerveződéssel rendeződnek, molekuláris filmet alakítanak ki.

Fémek vagy fémoxidok határfelületének módosítására hosszú szénláncú molekulák (például alkántiolok, zsírsavak) képesek, amelyek funkciós csoportjaik útján kötést létesítenek a felületi fématomokkal, majd önszerveződéssel a határfelület aktív helyeloszlása által irányított, jól rendezett monomolekuláris réteget képeznek.

Az önszerveződést a molekulák és a szilárd hordozók közötti exoterm kemiszorpció hozza létre, a molekulák minden aktív helyet elfoglalva molekuláris réteggé rendeződnek. Az önszerveződött molekulákból (SAMs) kialakult molekuláris filmek tulajdonságai elsősorban a filmet képező molekulák fej- és végcsoportjának kémiai tulajdonságaitól függenek. A film megváltoztathatja a határfelület nedvesítő képességét, tribológiai tulajdonságait, keménységét, korróziógátlását és biokompatibilitását is. A réteg a fejcsoportok megfelelő kiválasztásával alkalmassá tehető sokféle felhasználásra, például molekuláris felismerésre, proteinek megkötésére is. Az önszerveződő rétegek molekuláinak nagyfokú rendezettsége és szoros illeszkedése a fémfelületen számos gyakorlati alkalmazás útját nyitotta meg.



A rétegek felületén nanolitográfiával szabályos alakzatok alakíthatók ki, amelyek új alkalmazási lehetőségeket nyitnak nanotechnológiai eljárásokhoz, új piezoelektromos eszközök, nemlineáris optikai eszközök, kémiai és biokémiai szenzorok készítéséhez. A litografálás programozottan, atomerő-mikroszkóp tűszondájával vagy ultraibolya-fénnyel végezhető el.

Az önszerveződéssel kialakult molekuláris rétegek felhasználása széles körben várható, például a gének analízisére szolgáló, úgynevezett DNS-chip előállításában, a fémek korrózióvédelmében vagy szenzorikai alkalmazásokban. A DNS-chip úgy készül, hogy egy kis üveg- vagy polimerlapka pontjaira programozottan ismert nukleotid-sorrendű DNS-szálakat, oligonukleotideket visznek fel. A második lépésben az izotóppal vagy fluoreszkáló szubsztituenssel megjelölt mintát ráöntik a DNS-chipre. Mivel egy nukleinsav-szegmens csak a neki megfelelő ellendarab komplementer szakaszhoz tud kötődni a lemez felszínén, a mintában lévő nukleinsavak a megfelelő pontokon lévő szálakkal kapcsolódnak. A nem kötődött DNS-t kimosva, a minta vizsgálata radioizotópos vagy fluoreszcenciáméréssel történik, és egy számítógéppel programozottan mozgatott detektorral letapogatják a lemez felszínét. Az eredményből megállapítható, mely DNS-elemnek megfelelő nukleinsavszakasz volt a mintában. Ma már három-négy négyzetcentiméteres lemezkére közel százezer oligo-nukleotid vihető fel. Egy chip-pel a gén egyetlen bázispárnyi eltérése is kimutatható. (A DNS-chiptechnológiáról lásd még Falus András előadását, ME 2. köt. 289–308. p.) Az eljárást magát tekinthetjük felületmódosításnak.

Mivel magasabb hőmérsékleten és fiziológiás körülmények között hasznosabb lenne, ha a DNS szorosabban kötődne a felülethez, mint azt kemiszorpcióval el lehet érni, ezért kutatások folynak kovalensen kötött DNS-fragmenseket tartalmazó chip kifejlesztésére. Biztató az eljárás, amelyben először szilícium-oxid felületen, önszerveződéssel amino-xilán molekuláris filmet készítenek. Majd ezután a lánc végén kénnel szubsztituált oligo-nukleotideket adnak a filmhez ultraibolya fény jelenlétében. Az ultraibolya fény hatására az oligo-nukleotid kovalens kötést létesít az önszerveződött xilán filmmel. Ez az eljárás már minden tekintetben felületmódosítás.

A következőkben az MTA Kémiai Kutatóközpontban (MTA KK), munkatársaimmal alkalmazott felületmódosító eljárások közül az önszerveződő molekulákkal, a **szol-gél** és a **Langmuir–Blodgett (LB)** technikával kapott eredményeinket mutatom be.

Az önszerveződő molekuláris rétegeket stabil szerkezetűeknek, tapadás-növelő és korróziógátló tulajdonságaiknak köszönhetően a korrózióvédelemben is alkalmazzák. Gyakorlati szempontból jelentős az olyan környezetbarát vegyületek alkalmazása, melyek oxiddal/hidroxiddal borított fémfelületen képesek rendezett szerkezetű felületi rétegeket kialakítani.

Az önszerveződő monomolekuláris rétegekkel végzett felületmódosítás lehetővé teszi előre tervezett hidrofil és hidrofób felületek létrehozását, a **lótusz-effektus** alkalmazását. Az ilyen felületeknek víztaszító tulajdonságuk van. Ismeretes, hogy a lótusz levelének felületéről leperreg a víz, és ezért említik hasonló felületek esetében a lótusz-effektust.

Langmuir–Blodgett-technika:

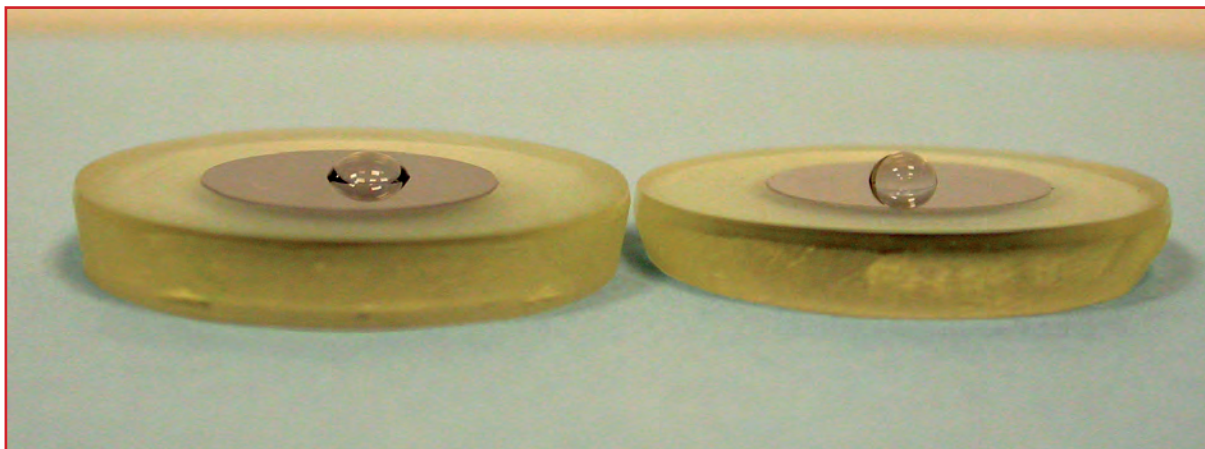
amfifil molekulák rendezett, egy molekula vastagságú rétegének irányított átvitele folyadék–levegő (illetve folyadék–folyadék) határfelületről szilárd hordozóra.

Lótusz-effektus:

Wilhelm Barthlott botanikus az ázsiai lótuszvirág tanulmányozása során tárta fel az öntisztító felület technikáját. A lótusz-hatás mikrostrukturált hidrofób (víztaszító) felület következménye. Ennek alapján született meg a felületek öntisztításának módszere, mely nanoszerkezetű hidrofób felület kialakításával éri el a célt. Az ilyen réteggel ellátott felületre kerülő víz (esővíz) kis cseppeket alkot, melyek a felületről legördülve lemossák a szennyezéseket. Ez a megoldás nem csak az üvegek, a textíliák és a fóliák számára előnyös, de hasznos az építőipari elemek, a kültéri festékek, a fürdő- és egyéb medencék falán is. Előnyösen felhasználható a közlekedési táblák, ablakkeretek, reklámfelületek tisztántartására.



A lótusz-effektus

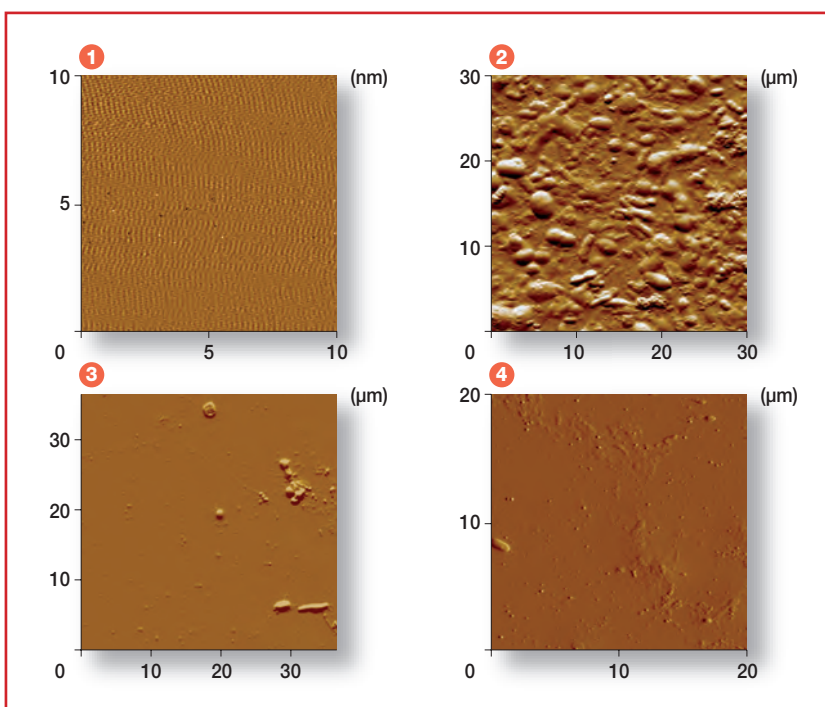


Hidrofil vagy hidrofób felületek előállítása önszerveződő molekulákkal

Az önszerveződött monomolekuláris rétegeknek öngyógyító tulajdonságaik is lehetnek. A felület karcolása után néhány perc alatt a film vissza-rendeződik. Az ilyen rétegek tehát a fémek átmeneti védelmére is jól alkalmazhatók. Festési eljárás előtt végzett, adhéziónövelő felületmódosítás esetében az önszerveződő molekulák egyik reaktív végcsoportja a fém felületével alakít ki kölcsönhatást, míg a másik végcsoport majd a szerves bevonathoz fog kötődni. Ezáltal a fém és a szerves bevonat között erős stabil kötés jön létre. Szilárd felületen úgynevezett LB-eljárással is kialakíthatunk rendezett szerkezetű nanorétegeket. A Langmuir–Blodgett- és az önszerveződött rétegek között a film kialakulásában van lényeges különbség. Az LB-film kialakításánál az első lépés stabil: monomolekulás Langmuir-réteg létrehozása levegő–víz határfelületen, ami filmmérlegben történik. A víz felszínén elhelyezkedő nagyon rosszul oldódó molekulák helyigényét folyamatosan csökkentve hozzuk létre a rendezett szer-

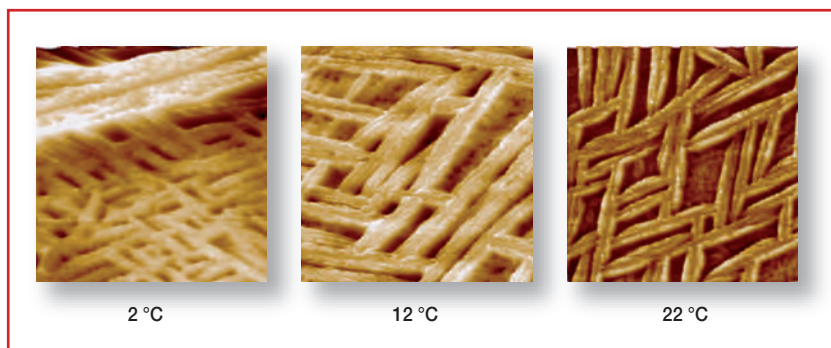
A réz felszínén lévő nanoréteg hatása biofilm kialakulására:

- 1. Langmuir–Blodgett monomolekuláris rétegszerkezet (C18N);*
- 2. Vastag biofilm LB-réteg nélküli szilárd felületen;*
- 3. C18N-ből kialakított nanorétegek hatása hűtővízből keletkezett biofilmre;*
- 4. C18P-ből kialakított nanorétegek hatása hűtővízből keletkezett biofilmre (MTA KKK)*



kezetű molekuláris réteget. A levegő felé néző hidrofób láncok, valamint a fejcsoportok és a szilárd felszín közötti molekuláris kölcsönhatás a láncokat kristályos rendezettségbe rögzíti.

Napjainkban az LB-rétegek egyre szélesebb körű alkalmazása válik lehetővé. Felhasználhatók lesznek a molekuláris elektronikában, a biokatalizátorokban, a biológiai membránokat utánzó, levegőn stabil kettős réteg kialakítására, tapadást gátló felületek kialakítására és illóanyagok észlelésére szolgáló szenzorokban. Az előbbi ábra az LB-filmek hatását mutatja a réz felszínén kialakuló biofilmre. A C18N-ből és C18P-ből kialakított LB monomolekulás filmek jelentős hatással vannak a mikroorganizmusok megtapadására. Amíg a módosítatlan rézfelszínen ipari hűtővízből három hét alatt vastag, zselatinszerű biofilm keletkezik – amelyben különböző mikroorganizmusok vannak önállóan, illetve kisebb és nagyobb telepekben –, addig a réz felszínén a C18N és C18P amfipatikus molekulákból kialakított monomolekuláris rétegek hatására ugyanilyen körülmények között nagyon kevés mikroorganizmus tapad meg, s a kialakult biofilm rendkívül vékony. A C18P rétegen a mikroorganizmusokon kívül exopolimer kiválása figyelhető meg.



Nanoszerkezetű cirkónium-dioxid bevonatok előállítására szol–gél technikával. A rétegek képzés hőmérsékletének változtatásával (2 °C, 12 °C, 22 °C) szabályozható a kialakuló réteg nanostrukturáltsága. a réteg szerkezetét mindhárom esetben kétféle, jól definiált nanoméretű szál alkotja. A hőmérséklet növekedésével a nagyobb átmérőjű szálak aránya növekszik, míg a kisebb méretűek mennyisége csökken (MTA KKK)

A molekuláris szinten rendezett szerkezetű Langmuir–Blodgett-eljárással készült filmek lehetőséget nyújtanak félvezető tulajdonságú nanorészecskék (például CdS) szabályozott szintézisére, ezáltal a félvezető eszközök méretének további csökkentésére.

Nanoszerkezetű egy- és többkomponensű szerves bevonatok előállítására kiválóan alkalmas az úgynevezett szol–gél módszer.

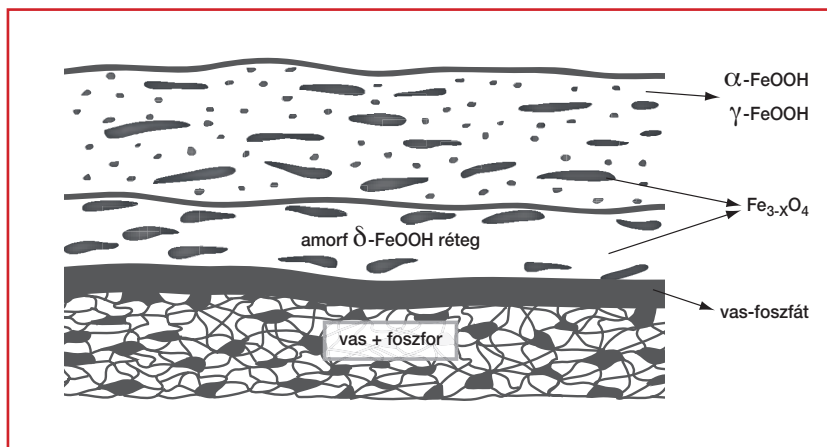
Cirkónium-dioxid bevonatok szol–gél technikával történő előállításának során, szerves prekursor vegyületekből kiindulva, munkatársaimmal megállapítottuk, hogy szerves, $ZrOCl_2$ prekursorból lineáris, láncszerű aggregátumokból felépülő rétegek keletkeznek, míg szerves, alkoxid-típusú cirkóniumvegyületeket alkalmazva az előállított rétegek közel gömb alakú részecskékből, illetve ezek aggregátumaiból épülnek fel.

Nanoméretű, titán-dioxid nanoport tartalmazó rétegek segítségével olyan bevonatokat lehet előállítani, amelyek fotokémiai reakciók útján a felület öntisztítását, sőt önsterilizálását teszik lehetővé.

Mit tudunk ma a delhi vasoszlopon kialakult védőréteg összetételéről és szerkezetéről?



A delhi vasoszlopon kialakult védőréteg



Mint a fenti ábrán is látható, a vas felületén kialakult védőbevonat több-rétegű. Az oszlop felszínén kialakult foszforfeldúsulás egy tömör, jól tapadó vas-foszfát ($\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) inhibitor film kialakulásához vezetett. A foszfát katalitikus hatására ezen a filmen egy amorf δ -FeOOH réteg alakul ki, míg a külső réteg vasoxid-hidroxidokat tartalmaz.

A vizsgálatok a vasoszlopban nanoméretes salakszemcsék jelenlétet mutatták ki.

Összefoglalás

A kémia hozzájárulása a tudomány modern értelmezéséhez szinte felbecsülhetetlen. Az elmúlt században elvitathatatlan volt a szerepe a természetes anyagok izolálásában, szerkezetük meghatározásában, majd a kémiai szintézis módszereit művészetté fejlesztve, azok szintetikus előállításában. Századunkban új perspektívát nyitott a kémia előtt a másodlagos és harmadlagos szerkezettel rendelkező molekuláris halmazok, szupramolekulák tervezett kémia szintézisének lehetősége, a „molekulamérnökség” kialakulása.

Előadásommal szerettem volna önöket meggyőzni a kémia szépségéről és hasznosságáról. Sokszor mondjuk, hogy a 20. század a fizika százada volt. Úgy gondolom, hogy a 21. század a fizikát és biológiát mindinkább „kovalensen” összekötő kémia százada lesz.

Ajánlott irodalom

- Balzani, V. – Ceroni, P. – Ferrar, B.: Molecular Devices. *Pure and Applied Chemistry*, 76 (2004): 1887.
- Cantrill, S. J. – Chichak, K. S. – Peters, A. J. – Stoddart, F.: Nanoscale Borrmann rings. *Accounts of Chemical Research*, 38 (2005): 1–9.
- Csanády, Ágnes – Sajó, István – Lábár, János L. – Szalay, András – Papp, Katalin – Balaton, Géza – Kálmán, Erika: Al-Pb nanocomposites made by mechanical alloying and consolidation. *Current Applied Physics*, 6 (2005): 131–134.
- Felbösi, Ilona – Kálmán, Erika: Corrosion Protection of Iron by a, w-Diphosphonic Acid Layers. *Corrosion Science*, 47.(2005) no. 3: 695–708 I: 4
- Felbösi, Ilona – Telegdi, Judit – Pálkás, Gábor – Kálmán, Erika: Kinetics of self-assembled layer formation on iron. *Electrochimica Acta*, 47 (13–14)(2002): 2335–2340 I. 16.
- Gust, D. – Moore, T. A. – Moore, L.: Molecular switches controlled by light. *Chemical Communications*, 11 (2006): 1169–1178.
- Gyulai József: Bevezető gondolatok. In: Nanotechnológia – az átalakulások tudománya. *Magyar Tudomány*, 48.=109. évf. (2003) 9. sz.: 1076–1082.
- Hollingsworth, Mark D.: Crystal Engineering: from Structure to Function. *Science*, 295 (2002): 2410–2413.
- Hosseini, Mir Wais: Molecular tectonics: From simple tectons to complex molecular networks. *Accounts of Chemical Research*, 38 (2005): 313–323.
- Ikkala, Olli – ten Brinke, Gerrit: Functional Materials Based on Self-Assembly of Polymeric Supramolecules. In: *Science*, 295 (2002): 2407–2409.
- Kálmán Erika – Csanády Andrásné Bodoki Ágnes: Nanoszerkezetű bevonatok. *Magyar Tudomány*, 48.=109. évf. (2003) 9. sz.: 1154–1165.
- Kato, Takashi: Self-Assembly of Phase-Segregated Liquid Crystal Structures. *Science*, 295 (2002): 2414–2418.
- Kunsági-Máté, Sándor – Szabó, Kornélia – Lemli, Beáta – Bitter, István – Nagy, Géza – Kollár, László: Host-guest interaction between water-soluble calix[6]arene hexasulfonate and p-nitrophenol. *Thermochimica Acta*, 425 (2005): 121–126.
- Kurth, D. G. – Liu, S. – Volkmer, D.: From Molecular Modules to Modular Materials. *Pure and Applied Chemistry*, 76 (2004): 1847.
- Lehn, Jean-Marie: Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. New York: VCH, 1995
- Lehn, Jean-Marie: Toward Self-Organization and Complex Matter. *Science*, 295 (2002): 2400–2403.
- Megyes, Tünde – Hershel, Jude – Grósz, Tamás – Bakó, Imre – Radnai, Tamás – Tárkányi, Gábor – Pálkás, Gábor – Stang, Peter J.: X-ray Diffraction and DOSY NMR Characterization of Self-Assembled Supramolecular Metallo-cyclic Species in Solution. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005): 10731–10738.
- Olenyuk, B. – Whiteford, J. A. – Fechtenker, A. – Stang, P. J.: Self-assembly of nanoscale cuboctahedra by coordination chemistry. *Nature*, 398 (1999): 796–799.
- Reinhoudt, D. N. – Crego-Calama, M.: Synthesis Beyond the Molecule. *Science*, 295 (2002): 2403–2407.
- Seidel, S. R. – Stang, P. J.: High-Symmetry Coordination Cages via Self-Assembly. *Accounts of Chemical Research*, 35 (2002): 972–983.
- Somorjai, Gábor A.: The Evolution of Surface Chemistry. *Journal of Physical Chemistry*, 106 (2002): 9201–9213.
- Steed, Jonathan W. – Atwood, Jerry. L.: Supramolecular Chemistry: An Introduction. Wiley & Sons Ltd., 2000
- Szejtli József: Ciklodextrinek és zárványkomplexeik a biotechnológiában és a vegyiparban. *Magyar Kémikusok Lapja*, 45 (1990) 3–4. sz.
- Telegdi Judit – Rigó Tímea – Kálmán Erika: A réz korróziójának gátlása molekuláris nanofilm-bevonatokkal. *Magyar Kémiai Folyóirat*, 109–110 (2004) 3. sz.: 116–118.
- Tolnai, György – Nagy, Péter M. – Keresztes, Zsófia – Lucz, P. – Kálmán, Erika: Development and evaluation of a microscopic method for determination of adhesion strength. *Materials Science Forum*, 473–474 (2005): 279–286.
- Tőke László: Szupramolekuláris kémia, koronaéterek. *Magyar Kémiai Folyóirat – Kémiai Közlemények*, 106 (2000) 7. sz.: 277–284.
- Wei, Alexander: Calixarene-encapsulated nanoparticles: self-assembly into functional materials. *Chemical Communications*, (2006): 1581–1591.
- Whitesides, M. George – Grzybowski, Bartosz: Self-Assembly at All Scales. *Science*, 295 (2002): 2418–2421.
- Wolfner András: Csomagolástechnika – molekuláris szinten: A ciklodextrin. *Élet és Tudomány*, 52 (1997) 8. sz.

