

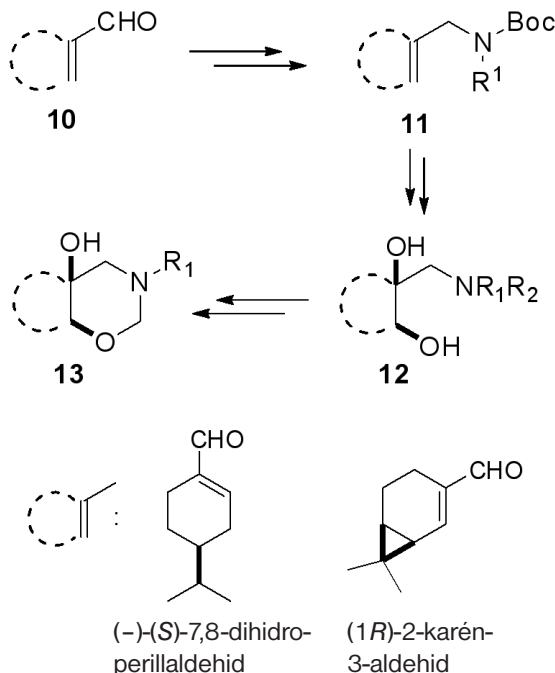


során a monoterpénvázzal kondenzált oxazolidinek (9) regioselectív keletkezését tapasztaltuk.

Limonén- és karánvázas 3-amino-1,2-diolk előállítása (-)(S)-perillaldehidből

A kereskedelmi forgalomban kapható (S)-perillaldehidből egy lépésben 7,8-dihidroperillaldehidet, illetve (1R)-2-karén-3-aldehidet (10) állítottunk elő, melyekből kiindulva reduktív aminálással, majd az amin funkció csoport védését követő ozmium-tetroxid/NMO jelenlétében végrehajtott dihidroxilálással négy lépésben királis aminodiolkhoz (12) jutottunk (3. ábra). [9] A karánvázas vegyületek esetében egy, míg a limonénvázas származékok esetében két epimer aminodiolk keletkezését tapasztaltuk. Az így nyert aminodiolk gyűrűzárása során minden esetben a kondenzált 1,3-oxazinok (13) kialakulását figyeltük meg (3. ábra).

Szisztematikusan vizsgáltuk az előállított optikailag aktív monoterpénvázas tri- és bifunkciós ligandumok mint királis katalizátorok alkalmazhatóságát dietil-cink benzaldehidre történő aszimmetrikus addíciós modellreakciójában. A királis 1-aril-1-propanolok szintézise során a monoterpénváz és az aminocsoport szubsztituenseinek megfelelő megválasztásával (S) és (R) szelektivitást mutató katalizátorokat egyaránt sikerült kifejlesztenünk. A legjobb katalitikus aktivitást a (+)-3-karénből (96% ee, (S)-szelektivitás) és az (S)-perillaldehidből (94% ee, (R)-szelektivitás) előállított 1,3-oxazinok esetében tapasztaltuk. [4–9]



3. ábra. Kondenzált 1,3-oxazinok kialakulása

- [3] (a) Y. J. Cherng, J. M. Fang, T. J. Lu, J. Org. Chem. (1999) 64, 3207. (b) D. Popa, C. Puigjaner, M. Gomez, J. Benet-Buchholz, A. Vidal-Ferran, M. A. Pericas, Adv. Synth. Catal. (2007) 349, 2201. (c) M.S.I. El Alami, M.A. El Amrani, F. Agbossou-Niedercorn, I. Suisse, A. Mortreux, Chem. Eur. J. (2015) 21, 1398.
- [4] Z. Szakonyi, A. Hetényi, F. Fülöp, Tetrahedron (2008) 64, 1034.
- [5] Z. Szakonyi, K. Csillag, F. Fülöp, Tetrahedron: Asymmetry, (2011) 22, 1021.
- [6] Z. Szakonyi, A. Hetényi, F. Fülöp, Arkivoc (2008) (iii), 33.
- [7] Z. Szakonyi, F. Fülöp, Tetrahedron: Asymmetry, (2010) 21, 831.
- [8] K. Csillag, L. Németh, T. A. Martinek, Z. Szakonyi, F. Fülöp, Tetrahedron: Asymmetry (2012) 23, 144.
- [9] Szakonyi Zs., Csőr Á., Ugrai I., Fülöp F.: (S)-Perillaldehidből származtatható monoterpénvázas bi- és trifunkciós vegyületek sztereoselektív előállítása és alkalmazása. Heterociklusos és Elemorganikus Kémiai Munkabizottság ülése, Balatonszemes, 2015. május 27–29. Közlésre előkészítve.

IRODALOM

- [1] (a) V. Caprio, J. M. J. Williams, Catalysis in Asymmetric Synthesis, John Wiley, Oxford, 2009. (b) T. Satyanarayana, H. B. Kagan, Adv. Synth. Catal. (2005) 347, 737. (c) M. J. Gaunt, C. C. C. Johansson, A. McNally, N. T. Vo, Drug Discovery Today (2007) 12(1/2), 8.
- [2] (a) R. Pedrosa, C. Andrés, P. Mendiguchía, J. Org. Chem. (2006) 71, 8854. (b) B. Goldfuss, M. Steigelman, S. I. Khan, K. N. Houk, J. Org. Chem. (2000) 65, 77. (c) E. A. Koneva, D. V. Korchagina, Yu. V. Gatilov, A. M. Genaev, A. P. Krysin, K. P. Volcho, A. G. Tolstikov, N. F. Salakhutdinov, Russ. J. Org. Chem. (2010) 46, 1109. (d) S. M. Lait, D. A. Rankic, B. A. Keay, Chem. Rev. (2007) 107, 767. (e) Z. Szakonyi, F. Fülöp, Amino Acids (2011) 41, 597.

Braun Tibor

■ ELTE Kémiai Intézet, MTA Könyvtár és Információs Központ

Kémiai kutatás fogadásból

Aerogélek és légiesen ultrakönnyű (LUK) aerogél-szerkezetek

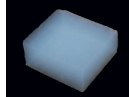
Előszó

A tudományos kutatást vonzóan és sokrétűen feldolgozó könyvben [1] a szerző azt kérdezi, hogy mi hajtja a kutatókat. Arra a következtetésre jut, és sok példa alapján meggyőzően bizonyítja, hogy számos esetben a hajtóerő az ambíció és a kíváncsiság.

Jelen dolgozatban az említettek mellett egy olyan egyszerűbb, mondjuk úgy, prózaiabb hajtó- és/vagy mozgatóerőt szeretnénk

bemutatni, amely szintén iniciálója lehet egy jelentős tudományos, jelen esetben kémiai felfedezésnek. Ez történetesen két tudományos kutató közötti fogadás.

A fentiekhez feltétlenül hozzá kell tenni, hogy az említett fogadásról írásos bizonyíték vagy dokumentáció nem áll fenn, és arról a hírek szóban vagy mások írásában, mondhatnánk, legendaszerűen terjedtek. Ami nem vitatható, az a két fél léte és szakmai kapcsolata, és persze maga a felfedezés.



Gélek

Géleknek tekinthetők azok a lényegében híg, térhálósított szerkezetek, amelyek nyugalmi állapotban nem folyékonyak. Súly szerint a gélek főleg folyadékok, de a folyadékokban jelen lévő háromdimenziós térhálósított hálózat révén szilárd szerkezetekként viselkednek. Így géleknek tekinthetők folyadék/szilárd fázisban diszpergált molekulák úgy, hogy a szilárd képezi a folytonos (kontinuus), míg a folyadék a megszakított (diszkontinuus) fázist. Ezt a térhálósított jelenséget a felületi feszültségi erők hozzák létre. A belső hálózati szerkezet következtében fizikai (fizikai gélek) vagy kémiai kötések, esetleg kristallitok, illetve épen maradó más csatlakozások alakulnak ki a körbefoglaló fluidumban. A molekulák közötti intermolekuláris kölcsönhatásokat nézve a gélek szilárdnak látszanak. A valóságban azonban ezek a szerkezetek valahol a szilárd és a folyadék fázisok közöttieknek tekinthetők. Egy járulékos szempont szerint a gélek lehetnek rugalmasak, ha dehidratálásra szilárdra válnak, és víz hozzáadására újból gélle konvertálhatók melegítés, illetve hűtés hatására. Nem-rugalmas gélekről beszélünk akkor, amikor a dehidratálás utáni szilárd szerkezet nem gélesíthető újra. Az előbbieket jó példája a zselatin vagy a keményítő, az utóbbiak legjobb példája a szilíciumossav.

Szilika (szilícium-dioxid) aerogélek

Ezek után visszakanyarodhatunk az előszóban említett fogadáshoz, ami valószínűleg 1931-ben kötött két egyesült államokbeli kutatóvegyész, *Samuel Kistler* és *Charles Learned* között. Az előbbiről annyit tudunk, hogy 1900-ban született, a kaliforniai Cedarville-ben, a Stanford Universityn szerzett BA-fokozatot, majd vegyészmérnökként dolgozott ugyanott. Rövid ideig tartó munka után a kaliforniai Stanford Oil Company-nál alkalmazták, 1931-ig kémiát tanított a College of the Pacificben, ahonnan átszereződött a University of Illinois-hoz. 1935-ben kivált a University of Illinois-ból, majd 1940-ben a Monsanto Companyhoz szerződött, 1952-ben dékáni beosztást vállalt a University of Utah-nál. 1975-ben hunyt el.

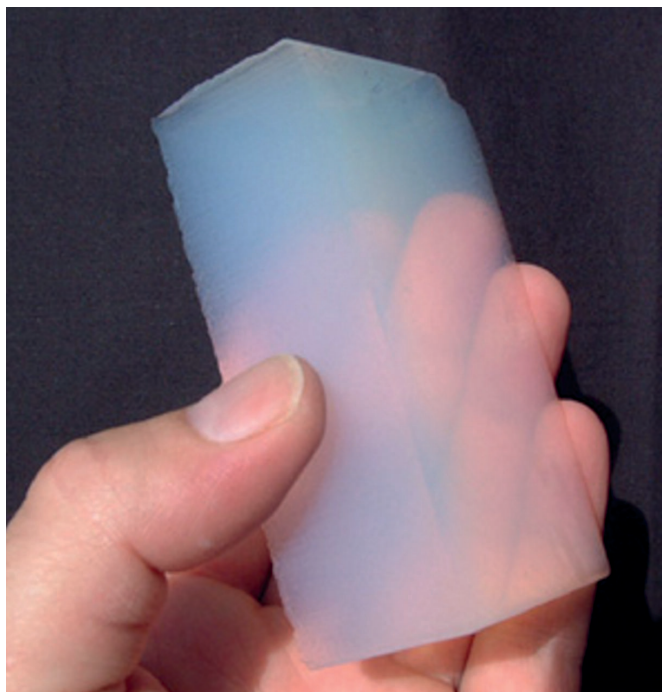
A fogadás másik résztvevőjéről, Charles Learnedről, sajnos sokkal kevesebb információ áll rendelkezésre. Annyi tudható, de az sem pontosan, hogy kollégák vagy munkatársak voltak 1930-ban vagy a College of the Pacificben, vagy a Stanford Universityn, ahol Kistler 1927-ben, a doktori fokozat megszerzése érdekében kutatásokat végzett [2].

A fogadás tárgya az volt, hogy egy gélből a víz eltávolítható-e összeomlás, illetve zsugorodás nélkül. A fogadást Kistler nyerte meg, és eredményeit 1931-ben a *Nature*-ban publikálva [3] a képződött új szerkezetnek az „aerogél” nevet adta. A nyertes jutalma a krónikákból nem derült ki. A *Nature* cikkéből idézzük a következő sorokat:

„Nyilvánvaló, hogy amennyiben aerogélt kívánunk előállítani, a folyadékot levegővel kell helyettesíteni olyan módon, hogy a folyadék felületét sosem engedjük a gélbe visszatérni. Amennyiben egy folyadékot állandóan a gőz hőmérsékletének megfelelőenél nagyobb nyomáson tartunk, és a hőmérsékletet növeljük, a kritikus hőmérsékleten gázzá alakul át” [4].

A Kistler által tanulmányozott anyagok vizes nátrium-szilikátok savas kondenzálásával előállított szilikagélek (szilícium-dioxid gélek) voltak. De ezekből a gélekből a víz szuperkritikus fluidummá való konvertálása útján nem tudtak aerogéleket előállítani. Ugyanis a szilícium-dioxid aerogél keletkezése helyett a szu-

perkritikus víz visszaoldódott a szilícium-dioxidba, ami a víz távoztával kicsapódott. Közismert volt abban az időben, hogy vizes gélekben a víz a vele elegyíthető szerves folyadékokkal helyettesíthető. Ezt az utat követve Kistler előbb a sók eltávolítása érdekében vízzel alaposan kimosta a szilikagéleket, majd a vizet alkohollal helyettesítette. Az alkoholt szuperkritikus fluidummá változtatva és azt kiszabadítva sikerült valódi aerogéleket előállítania. Ezek átlátszó, ultrakönnnyű, kis sűrűségű, nagy porozitású szerkezeteknek bizonyultak (1. ábra).



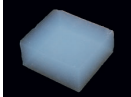
1. ábra. Szilícium-dioxid aerogél [5,6]

A következő években Kistler különböző mintákból indulva alaposan jellemezte a szilícium-dioxid aerogéleket, majd sok más anyagból (például alumínium-oxid, wolfrám-oxid, vas(III)-oxid, ón(II)-oxid, nikkel, tartarát, cellulóz, cellulóz-nitrát, zselatin, agar, tojásfehérje, gumi) is tudott aerogéleket előállítani [4].

Mint említettük, az aerogélek lényegében száraz, kis sűrűségű, pórusos, szilárd szerkezetű gélmaradványok, amelyekben a pórusok nyitottak, azaz az aerogélekben a gáz nem zárt gömbökben helyezkedik el. A pórusok mérete <1 és 100 nm közötti, átlagban <20 nm. Sűrűségük általában 0,0011 és ~0,5 g/cm³ közötti. Az aerogélek általában 95–99%-ban levegőből vagy más gázból állnak, sőt, az eddig előállított legkisebb sűrűségű aerogél térfogatának 99,98%-át levegő alkotja. Csak példaként említjük, hogy amennyiben elkészíthető lenne 0,020 g/cm³ sűrűségű aerogélből *Michelangelo* eredetileg márványból álló Dávid-szobra, annak a súlya minősze 2 kg lenne (2. ábra).

Az aerogél-szerkezetek rendkívül erősek, súlyuknak körülbelül a kétezerszeresét is képesek megtartani (3. ábra). Ez dendritikus mikroszerkezetüknek tulajdonítható, amiben a 2–5 nm méretű, gyűrű alakú részecskék csomókba tömörülnek, nagyon porózus, csaknem fraktális szerkezetet létrehozva. Az aerogélek, főleg a szilícium-oxid összetételűek például rendkívül jó hőszigetelési tulajdonságokkal is rendelkeznek (lásd a címlapot).

Bár, mint említettük, a víz alkohollal való helyettesítésével, majd az alkohol szuperkritikus körülményekben való eliminálásával Kistler megnyerte a fogadást, és feltalálta az aerogéleket,



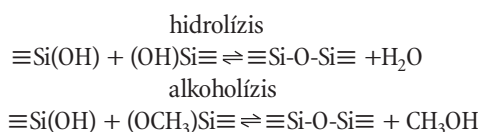
2. ábra. Ha Michelangelo Dávid-szobra (1500–1504) aerogélből lenne, körülbelül 2 kg-ot nyomna



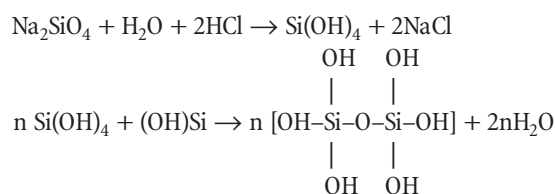
3. ábra. Építési (2,5 kg-os) téglát megtartó 0,2 g-nyi aerogél [7]

de többlépcsős előállítási eljárása hosszasanak és bonyolultnak bizonyult a feltalálás utáni években. Ennek tulajdoníthatóan az aerogélek léte csaknem feledésbe merült egészen a múlt század hatvanas éveinek a végéig, amikor a francia *Teichner* és munkatársai újfent kutatni kezdték az aerogéleket [8]. Ennek megkezdéséhez is egy feltételezésszerű legenda kötődik, miszerint *Teichner* az eredeti előállítási feladatot egy doktoranduszra bízta, és

azt kérte, hogy Kistler eredeti eljárásával nagyszámú szilika-aerogélmintát állítson elő. Átlátva a feladat bonyolultságát és előrelátható több éves időigényét, a doktorandusz idegösszeroppással elhagyta *Teichner* laboratóriumát. A szerencsés fordulat akkor következett be, amikor a doktorandusz (*Nicolaides*) rövid pihenés után visszatérve, főleg azáltal motiválva, hogy a Kistler-eljárás helyett új, gyorsabban célhoz vezető eljárást dolgozzanak ki, ismét munkához látott [9]. Ez az aerogél-tudomány egyik legjelentősebb fejlesztéséhez, a szol-gél kémián keresztüli új aerogél-előállításához vezetett. Ebben lényegében a Kistler-eljárásban használt nátrium-szilikátot egy alkoxiszilánal, azaz tetrametil-ortoszilikáttal ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, TMOS), alkohollal, vízzel és katalizátorral elegyítették. A keverékben a víz OH-csoportjai helyettesítik az OCH_3 -csoportokat, és metanol képződik. A keletkezett Si–OH párok vizet és Si–O–Si kötések hoznak létre. Végül az Si–O–Si kötések aggregálódnak, és ezek adják a jellegzetes szilikavázatot. A lépések a hidrolízis, az alkoholízis és a kondenzálás:

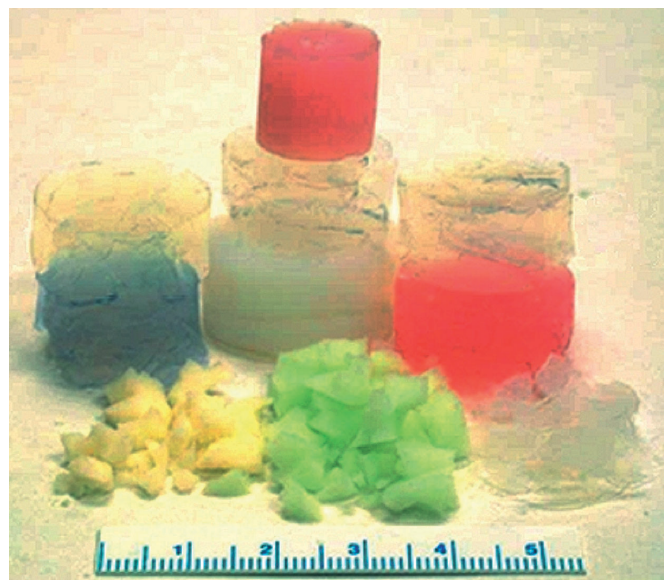


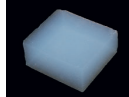
Az olcsó nátrium-szilikát valószínűleg mindig a legolcsóbb nyersanyag volt a tiszta kovácsav előállítására, amiből szilikagél állítható elő. A nátrium-szilikát vízzel reagálva kovácsavvá reagál és az polimerizálva képezi a szilikagélt:



Tehát a TMOS-t metanolos oldatban hidrolizálva egy lépésben gélt, azaz úgynevezett alkogélt kapunk. Ez a Kistler-módszer két hátrányát iktatta ki, bevezette a víz $\rightarrow$ alkohol cserét és kiiktatta a szervesetlen sók jelenlétét a gélben. Ezen alkogélek szuperkritikus körülmények közötti szárítása jó minőségű szilika- (szilí-

4. ábra. Lantanida-oxid aerogélek [11]





cium-dioxid) aerogélekhez vezetett. A hetvenes években ezzel az eljárással számos fém-oxid aerogélt is állítottak elő [10,11] (4. ábra).

A szilika-aerogélek ipari gyártása jelenleg számos helyen folyik a világban, és gyakorlati alkalmazásuk is rendkívül kiterjedt [12]. A további fejlesztés jegyében a metanolos oldatokat a szuperkritikus szárítás előtt folyékony szén-dioxiddal helyettesítve is jó minőségű szilika-aerogélek állíthatók elő. Ez komoly előnyt jelentett munkavédelmi szempontból, lévén, hogy a CO₂ kritikus pontja 31 °C hőmérsékleten és 1050 psi (7 MP) nyomáson lényegesen biztonságosabb, mint a metanol [240 °C és 150 psi (1 MP)]. A nyolcvanas években előállították az addig legkönnyebb aerogélt, aminek sűrűsége 0,003 g/cm³, azaz a levegő sűrűségének alig háromszorosa. Következtek a szerves polimerekből előállított – például rezorcinol-formaldehid és melamin-formaldehid – aerogélek, majd az előbbieket pirolízisével előállítható tiszta szén-aerogélek [13].

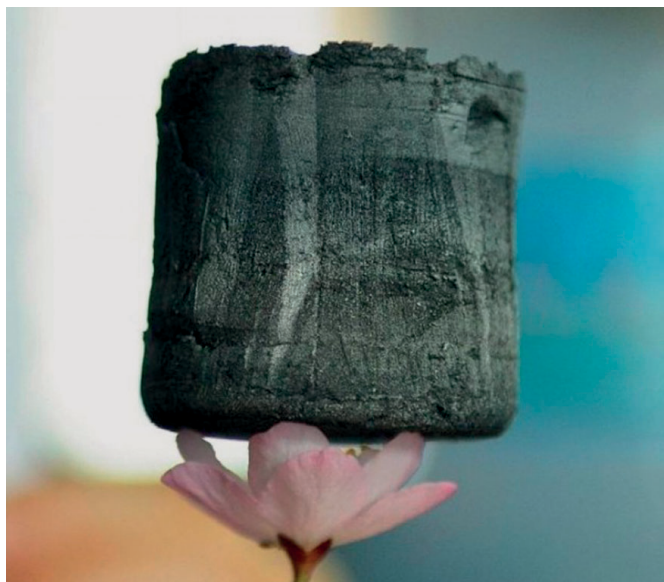
Légiesen ultrakönnnyű szénnanocső és grafén-aerogélek

A következőkre vonatkozóan körbe kell járjunk egy etimológiai kérdést is, ugyanis az angol nyelvű szakirodalomban újabban használatos „ultra-flyweight aerogels” (UFA) kifejezésnek tudtunk szerint nincs magyar nyelvű megfelelője. Ezért javasoljuk a „légiesen ultrakönnnyű” (LUK) vagy „légiesen könnnyű” fordítást. Erre vonatkozóan jelen szerző nem tudott ellenállni *Margaret Mitchell* híres, „Elfújta a szél” című regénye említésének, amelynek ugyan az égvilágon semmi köze az aerogélekhez, de világhíre, ismertsége folytán valószínűleg kémikusok nemzedékeiben is felidézheti a légiesség képzetét [2].

A szilika- és hasonló alapú aerogélek sűrűsége, mint említettük, 10 mg/cm³ körülről indult, de előállítottak a levegő sűrűségénél (1,2 mg/cm³) alig háromszor „nehezebb” aerogéleket is. Az aerogélek kutatása a kétezres évek körül kezdett a még könnyebb, légiesebb szerkezetek felé fordulni azzal a törekvéssel, hogy normális légköri körülmények között például 1 mg/cm³ sűrűségű aerogélekhez jussanak.

Ez utóbbi megvalósítása nemrég kínai kutatók eredménye,

5. ábra. Szénnanocső-grafén LUK aerogélek törékeny növényi „alátéteken” [16,17,18]



akik óriás grafén-oxid és vegyes egyfalú és többfalú nanocső vi-
zes diszperzióját másfél óras keverés után öntőformában két na-
pig fagyasztásos szárításnak vetették alá. Az így kapott grafén-
nanocső habot 24 órán át hidrazingőzzel redukálták, majd újabb
24 órán át 160 °C-on vákuumban szárították. A kínai szerzők [14]
ezt a módszert egyszerűsége miatt „sol-cryo” eljárásnak nevezték
(5. ábra).

Az így előállított LUK aerogélek porozitása kb. 99,9%-os, és
rendkívül magas, a saját súlyuknál 215–913-szoros olajszorpciós
kapacitással rendelkeznek (az olaj sűrűségétől függően). Ezek
mellett a LUK aerogélek nagy rugalmasságúak, és jó az elektro-
mos vezetőképességük. Henger, szalag, kocka és pálca formában
is előállíthatók [15–18].

Azt is érdemes még egyszer kiemelni, hogy a LUK aerogélek
sűrűsége, mint említettük, a levegőénél, de a héliumánál is ala-
csonyabb, és csak kétszerese a hidrogénének. Mint az 5. ábrán
látható, a LUK aerogéldomokat a törékeny növények könnyen
meg tudják tartani. Bár a világon a LUK aerogélek kutatása még
a legelején tart, adszorpciós, rugalmassági és elektromos vezető-
képességi tulajdonságaik folytán ezeknek nagy ipari alkalmazá-
si jövőt jósolnak.

Epilógus

Nehezen állítható, hogy a két vegyészkutató, Kistler és Learned kö-
zötti fogadás nélkül a tudomány nem jutott volna el az aerogé-
lekhez, illetve azok LUK változataihoz. Az azonban valószínű, hogy
a fogadás, amennyiben valóban megtörtént, hozzájárult az esemé-
nyek gyorsításához, illetve a kémiai kutatás fejlődéséhez. ●●●

IRODALOM

- [1] Hargittai István, Ambíció és kíváncsiság, avagy mi hajtja a tudományos felfedezőket? Akadémiai Kiadó, Budapest, 2012.
- [2] http://en.wikipedia.org/wiki/Steven_Kistler
- [3] S. Kistler, Coherent expanded aerogels and jellies, *Nature* (1931), 127, 741.
- [4] S. Kistler, Coherent expanded aerogels, *J.Phys.Chem.* (1932), 36, 52.
- [5] <http://www.onislam.net/english/oimedia/onislam/aerog567567e19.jpg>
- [6] http://www.risolazioni.com/images/photogallery/caratteristiche/aerogel_pezzo.png
- [7] <http://stardust.jpl.nasa.gov/images/gallery/aerogelbrick.jpg>
- [8] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Aerogelflower_filtered.jpg
- [9] G.A.Nicolaides, S.J.Teichner, New preparation process for silica xerogels and aerogels, and their textural properties, *Bull.Soc.Chim.France* (1968) 5, 1900.
- [10] <http://www.aerogel.org/?p=822>
- [11] <http://www.aerogel.org/?p=3>
- [13] <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2010/409310/>
- [13] <http://energy.lbl.gov/ecs/aerogels/>
- [14] Margaret Mitchell, Elfújta a szél, http://hu.wikipedia.org/wiki/Elf%C3%BAjta_a_sz%C3%A9l Az 1936-ban megjelent regény több mint 30 millió példányban kelt el, és 27 nyelvre fordították le. 1939-ben filmváltozat is készült.
- [15] H. Sun, Z. Xu, Ch. Gao, Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels, *Adv. Mat.* (2013) 2554.
- [16] <http://69.195.124.107/~ifmefect/wp-content/uploads/2013/08/no-issue-graphene1.jpg>
- [17] <http://www.extremetech.com/extreme/153063-graphene-aerogel-is-seven-times-lighter-than-air-can-balance-on-a-blade-of-grass>
- [18] <http://wordlesstech.com/graphene-aerogel-lightest-material-in-the-world/>

