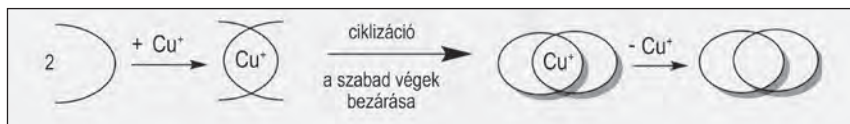


SIMONYI MIKLÓS

Molekulaszobrászattól a molekuláris motorig

A Nobel Bizottság 2016. október 5-én bejelentette, hogy az idei kémiai Nobel-díjat egyenlő arányban megosztva három professzornak adja: *Jean-Pierre Sauvage* (University of Strasbourg, Franciaország), *Sir J. Fraser Stoddart* (Northwestern University, Evanston, IL, USA, származását tekintve brit/skót) és *Bernard L. Feringa* (University of Groningen, Hollandia) kutatóknak (1. ábra). Az általános indoklás hangsúlyozza, hogy a díjazottak a világ legkisebb gépeit hozták létre azáltal, hogy molekuláris rendszereket egyensúlyi helyzetből olyan energiadús állapotba vitték át, amelyben mozgásuk irányíthatóvá vált. A molekuláris gépeket a jövőben új anyagok, molekuláris szenzorok (érezkelők) és energiatároló rendszerek kifejlesztésében használhatják fel.

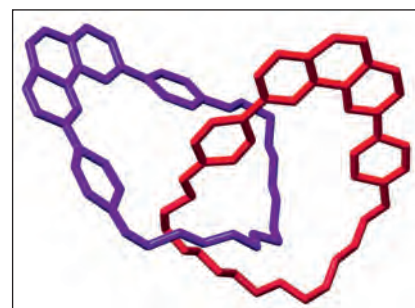


2. ábra. Az egymásba fűződő két gyűrű kialakítása

gyűrűből és két hajlított molekulából kell kiindulni (4. ábra).

A molekulaszobrászat bonyolultabb esete az, amikor két S-alakú molekulát két fémmionnal visznek komplexbe, majd a szabad molekulaszárakat kémiai módon összekötik, és a fémmionokat eltávolítják. Ilyenkor Möbius-szalag alakú képződmény jön létre, egy olyan molekula, ami csomót köt magára (5. ábra).

Stoddart szerkezetében a gyűrűs molekula már egy molekulaszálra fűző-

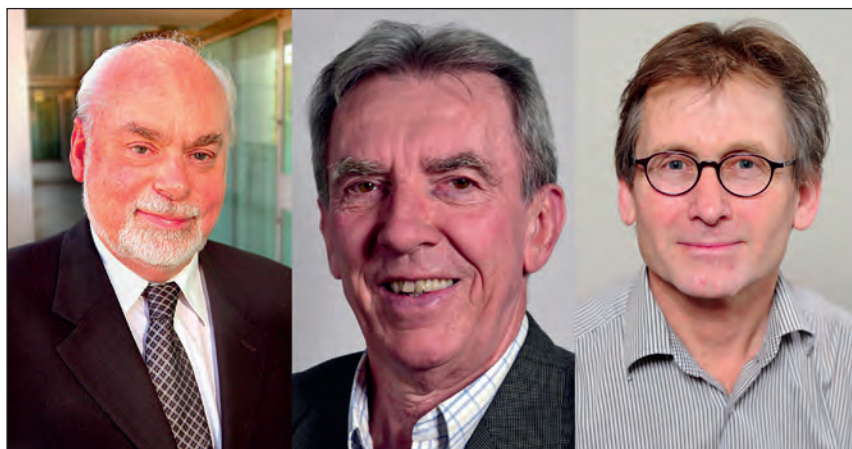
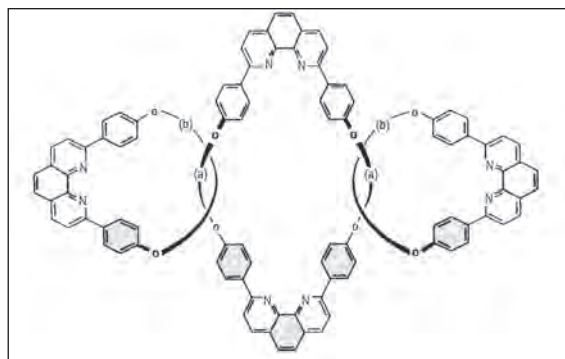


3. ábra. 2-katenán (ChemComm – 1985)

ra. Hasonlóan változik a szál két végére kapcsolt, nagy térfogatú triizopropilszilil-ütközők energiatartalma (zöld). Ennek következtében a komp két állomáshelye között egyensúly áll be, amelynek szabadenergia különbsége 13 kcal/mol (7. ábra).

A hidrokinnon-gyűrű fölött megálló komp a feketével jelzett gyűrű és ütköző felől a másik irányba indul el, majd elérve a másik állomáshelyét, visszafordul. A két állomáshely energetikailag egyenértékű. Ekkor fogalmazódik meg, hogy két nem egyenértékű hely közötti mozgás egyirányúvá válhat (*JACS*, 1991).

4. ábra. 3-katenán (JACS – 1985)



1. ábra. Sir J. Fraser Stoddart, Jean-Pierre Sauvage és Bernard L. Feringa

A történet az 1980-as években kezdődött, amikor Sauvage-nak sikerült két egymáshoz kémiai nem kötött, de egymásba fűződő gyűrűs molekulát előállítania. Két kifli alakú molekulából indult el, amelyek közéjükbe nitrogén-heterociklusokat épített be, majd ezekből Cu^+ -ionnal közös komplexet hozott létre. A kifli szárainak bezárása, majd a fémmionnak káliumcianid segítségével történő eltávolítása után megkapta a két gyűrűt (2. ábra). Az egymásba fűződő gyűrűket 2-katenánnak nevezte el (3. ábra). Sauvage módszerével három gyűrű is egymásba fűzhető: ilyenkor egy

dik, ezt rotaxánnak nevezte el. Továbblépést jelentett, amikor a gyűrűs szerkezet a molekulaszálon ide-oda mozogni kezdett (molekulakomp, 6. ábra). Az ábrán a pirossal jelzett poliéter-molekulaszálba beépítve két hidrokinnon-molekula található, ezek a komp megállói, melyek energiatartalma jelentősen megváltozik a 4-pozitív töltésű komp (kék) hatásá-



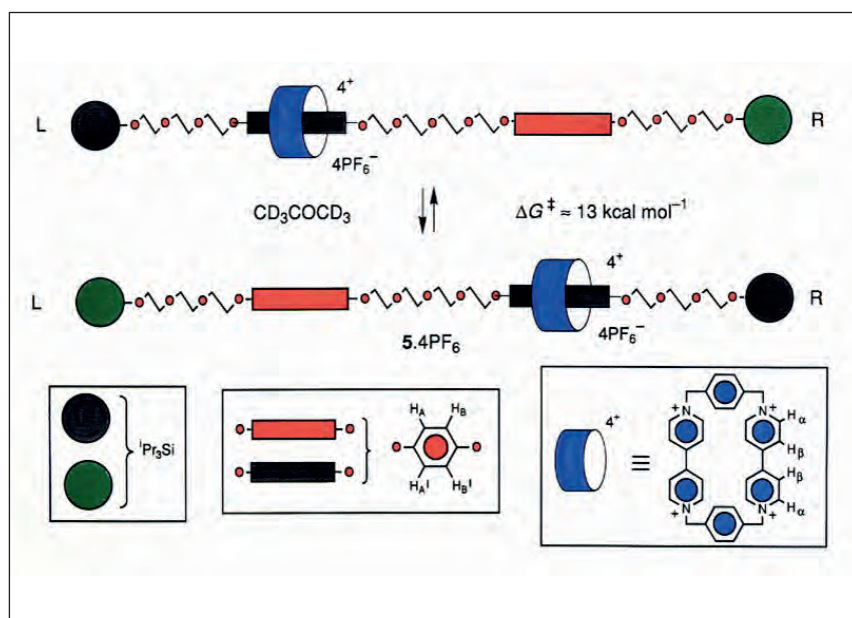
5. ábra. Molekulacsomó (Heterocycles in Bioorganic Chemistry – 1991)

lámhosszú UV-fénnyel történő besugárzás 60 °C hőmérsékleten beindítja az egyirányú körforgást. Ekkor mind a fotoizomerizáció, mind a termikus inverzió lejátszódik. A motor tulajdonképpen egy rotor, a molekula alsó feléhez képest a felső fél 360°-os körforgást végez, kizárólag az óramutató járásának megfelelő irányban.

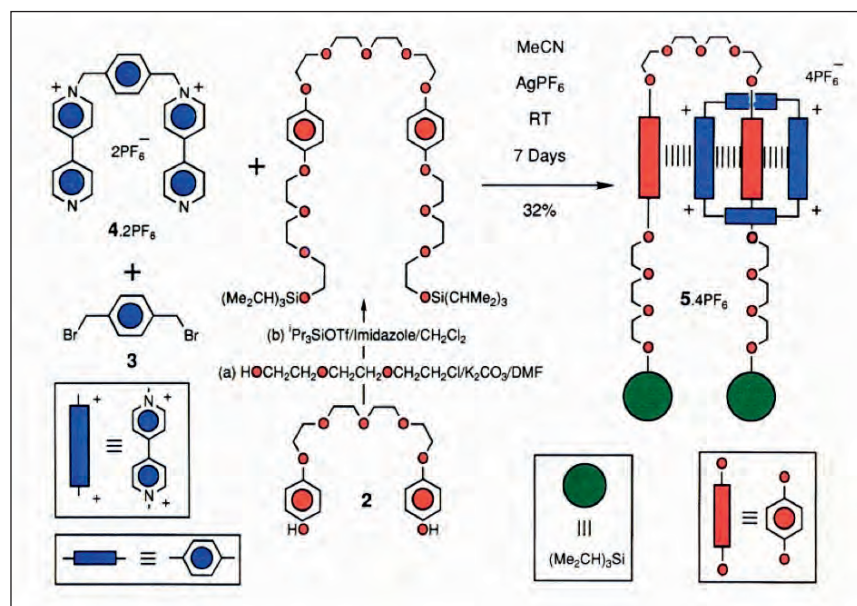
A körforgás egyik feltétele a termális helikális inverzió egyirányúsága mind a *transz*-

Stoddart és Sauvage közösen dolgoztak ki egy példát arra, hogy a 2-katenán átalakítása tetszés szerint irányítható legyen. Réz-komplexet tartalmazó 2-katenánt állítottak elő. A két gyűrűbe p-elektronban gazdag és p-elektronban szegény aromás egységeket építettek be, amelyek alkalmasak donor–akceptor komplexek képzésére. Ez a 2-katenán-szerkezet kétféle komplex képzésére alkalmas: Cu⁺-ion jelenlétében az egyik, a fémion eltávolításával a másik jön létre. A 2-katenán kémiai szerkezetét az ábra bal oldali fele és az átkapcsolás elvét egyszerűsített elemekkel az ábra jobb oldali fele szemlélteti: a fémion (golyó) a kiflielemeknél köti össze a két gyűrűt, a fémion eltávolítása után a p-elektron-donor (fehér téglalap) és p-elektron-akceptor (fekete téglalap) elemek kölcsönhatnak (8. ábra).

Feringa elsőként mutatta meg, hogy az oda-vissza mozgás után olyan molekula is létrehozható, amelyben az átalakulással járó mozgás egyirányú körben jön létre. Az



7. ábra. A komp mozgása két állomáshelye között



6. ábra. A komp és a molekulaszál előállítás

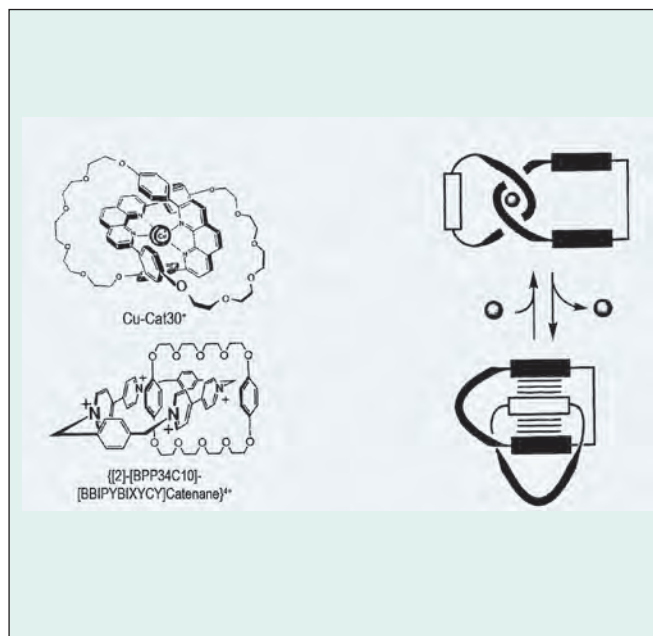
egyirányúságot királis szerkezettel érte el. Az átalakulás egy C = C kettős kötés körül történő *cisz-transz* izomerizáció, amit ultraviolet fényel váltott ki. (9. ábra)

Az elnevezésekben *P* és *M* a jobbkezes, ill. balkezes helicitásra utal. A négy szerkezet közül a (*P,P*)-*trans*-1 molekula a legkisebb energiájú (legstabilisabb). 280 nm hull-

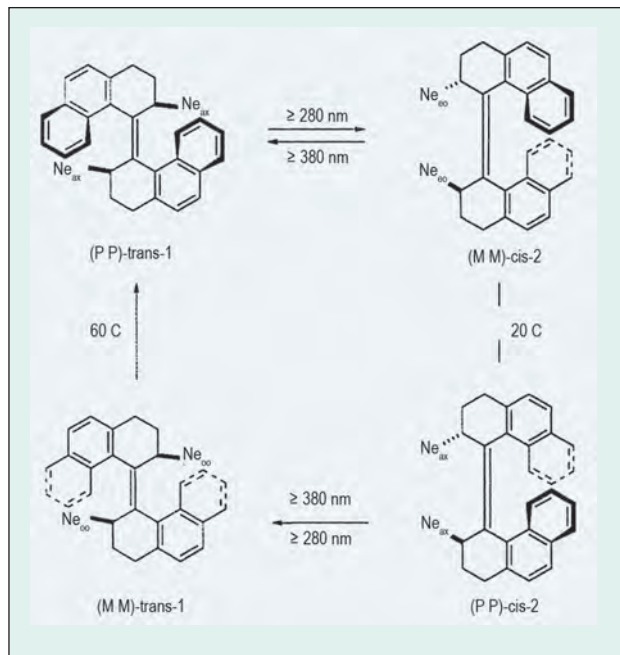
mind a *cisz*-izomer esetében. Ennek szerkezeti oka a metilcsoportok térállása, az izomerek energiakülönbsége 8,6 kcal/mol.

Feringa az egyirányú forgást mikroszkópos méretben látványossá tette: a célszerűen tervezett motort – amelynek alsó, álló része sík, a felső, rotor része jobbkezes helicitású – az álló résszel rokon szerkezetű folyadékkristály-filmbe helyezte és UV-fénnyel megvilágította. Ekkor a forgástengelyként szolgáló C = C kettős kötés izomerizációt szenved és helicitása is megfordul jobbkezesből balkezesbe. Az ezt követő 20 °C-on spontán lejátszódó termikus lépés ismét inverzióval jár (balkezesből jobbkezesbe). A két foto-izomerizációs lépés, melyek mindegyikét termális inverzió követ, összességében létrehozza a teljes 360°-os körforgást (10. ábra).

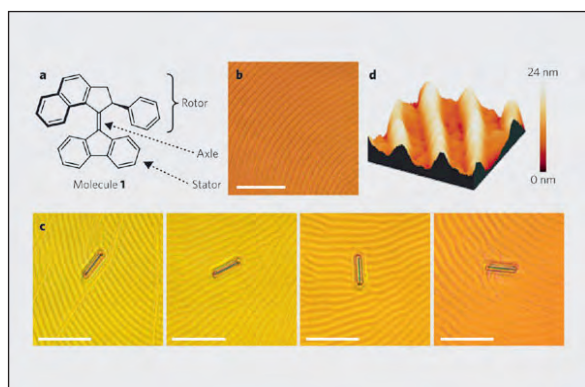
A nm méretű motor által indukált változás a folyadékkristály szerkezetében a filmre helyezett mikroszkópos méretű üvegpálcát forgásra készíti ugyanolyan irányban, ahogy a film felülete változik. Így a molekulamotor saját méretének 10 000-szeresét képes megforgatni. A motor „üzemanyaga” a fényel átadott energia.



8. ábra. Az ionkomplex és donor-akceptor komplex egymásba alakulása (JACS – 1996)



9. ábra. Feringa első motorja (Nature – 1999)



10. ábra. a) A motor kémiai szerkezete; b) 1% motormolekulát tartalmazó folyadékkristály filmjének párhuzamos vonalakat mutató felszíne mikroszkóp alatt; c) 28 mm hosszú üvegpálca forgása a folyadékkristály felületén 365 nm hullámhosszú UV-fény hatására. A négy felvétel 15 s időintervallumban készült, és az óramutató járásával egyező forgást mutat 28°, 141°, és 226°-os elfordulással az eredeti állapothoz képest; d) a folyadékkristály-film felületének képe (atómerő mikroszkópos felvétel)

Az ismertetett eredmények a kémia fejlődését jelzik. Míg a XX. század első kétharmadában a szerves szintézis a legbonyolultabb kovalens kötésű vegyületeket tudta előállítani, addig az 1970-es évektől kezdve a másodlagos kémiai kötések jelentősége nőtt meg az üregek szerkezetű és vendégionokat/molekulákat befogadó koronaéterek, illetve kalixarének, továbbá spontán önszerveződő rendszerek felfedezésével (szupramolekuláris kémia). A legújabb idők-

ben pedig az egymásba fűződő molekulák mechanikus kötése (Sauvage), a molekuláris tengelyen mozgó gyűrűk (Stoddart) és a tengely körül forgó motorok (Feringa) megvalósítása már komplex kémiai rendszerek létrehozását jelzi. Ezek ígéretes alkal-



11. ábra. Sauvage munkásságával hazai szakembereink személyesen is megismerkedhettek a Kémiai Kutatóközpontban 2005-ben rendezett Bioorganikus Kémiai Konferencia alkalmával, amikor két előadást is tartott. A képen a Bioorganikus Kémiai Konferencia résztvevői láthatók, Sauvage a hátsó sorban bal szélről az első

mazásai új szerkezeti anyagok felfedezésére, kémiai szabályozó rendszerek és molekuláris kapcsolók kialakítására nyújtanak lehetőséget.