

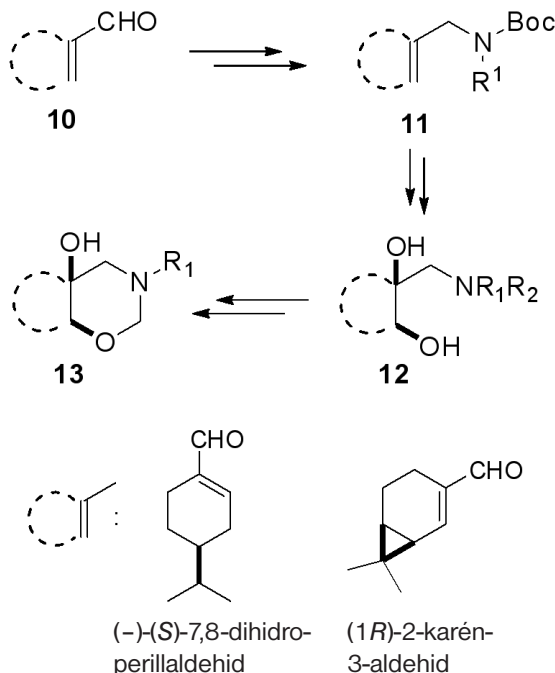


során a monoterpénvázzal kondenzált oxazolidinek (9) regioselectív keletkezését tapasztaltuk.

### Limonén- és karánváz 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 redukív aminálással, majd az amin funkciós csoport védését követő ozmium-tetroxid/NMO jelenlétében végrehajtott dihidroxilálással négy lépésben királis aminodiolkhoz (12) jutottunk (3. ábra). [9] A karánváz vegyületek esetében egy, míg a limonénváz 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 monoterpénvázak tri- és bifunkciós ligandumok mint királis katalizátorok alkalmazhatóságát diethyl-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

#### IRODALOM

- [1] (a) V. Caprio, J. M. J. Williams, *Catalysis in Asymmetric Synthesis*, John Wiley, Oxford, 2009. (b) T. Satyanaryana, 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. Genae, 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.

- [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 monoterpénváz bi- és trifunkciós vegyületek sztereoselektív előállítása és alkalmazása. *Heterociklusos és Elemorganikus Kémia Munkabizottság ülése, Balatonszemes, 2015. május 27–29. Közlésre előkészítve.*

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 mozgóerőt 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 gélek 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 hozták 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 szilárdaknak 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 után 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 átszerződött 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, általában <20 nm. Sűrűségük általában 0,0011 és ~0,5 g/cm<sup>3</sup> 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/cm<sup>3</sup> sűrűségű aerogélből *Michelangelo* eredetileg márványból álló Dávid-szobra, annak a súlya minősége 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,



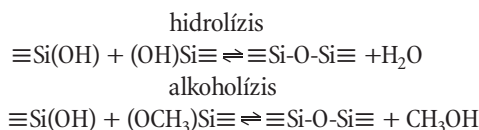
2. ábra. Ha Michelangelo Dávid-szobra (1500–1504) aerogélből lenne, körülbelül 2 kg-ot nyomna



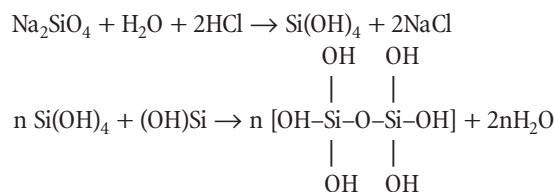
3. ábra. Építési (2,5 kg-os) téglát megtartó 0,2 g-nyi aerogél [7]

de többlépcsős előállítási eljárása hosszasan 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 idegösszeroppánással elhagyta *Teichner* laboratóriumát. A szerencsés fordulat akkor következett be, amikor a doktorandusz (*Nicolaidés*) 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  $\text{OCH}_3$ -csoportokat, és metanol képződik. A keletkezett Si–OH párok vizet és Si–O–Si kötéseket hoznak létre. Végül az Si–O–Si kötések aggregálódnak, és ezek adják a jellegzetes szilikavázatot. A lépések a hidrolízis, az alkoholízis és a kondenzálás:

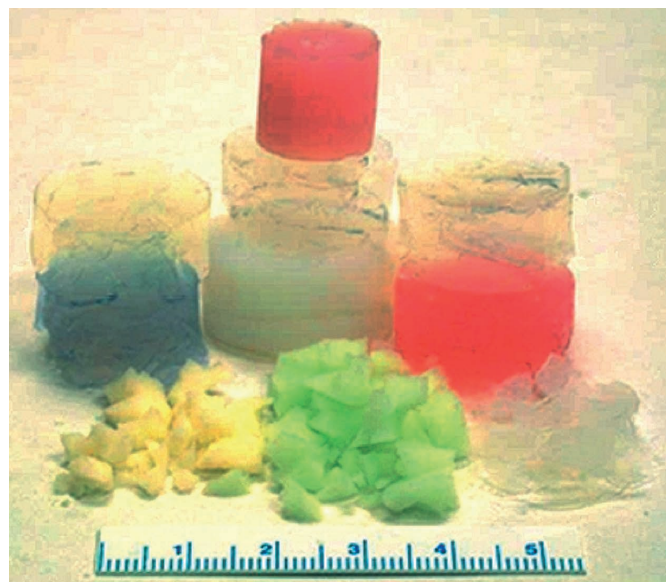


Az olcsó nátrium-szilikát valószínűleg mindig a legolcsóbb nyersanyag volt a tiszta kovásvav előállítására, amiből szilikagél állítható elő. A nátrium-szilikát vízzel reagálva kovásvavá reagál és az polimerizálva képezi a szilikagélt:



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 CO<sub>2</sub> 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/cm<sup>3</sup>, 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].

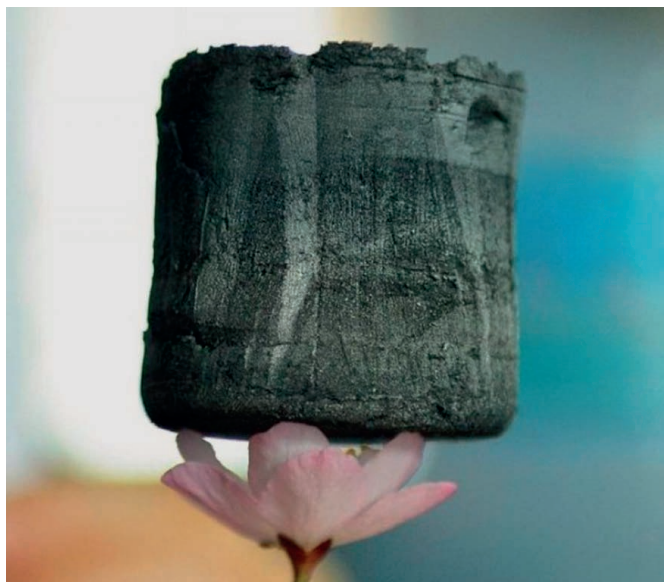
### Légiesen ultrakönnnyű szénnanocsó és grafén-aerogélek

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 felidézhetheti a légiesség képzetét [2].

A szilika- és hasonló alapú aerogélek sűrűsége, mint említettük, 10 mg/cm<sup>3</sup> körülről indult, de előállították a levegő sűrűségénél (1,2 mg/cm<sup>3</sup>) 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/cm<sup>3</sup> sűrűségű aerogélekhez jussanak.

Ez utóbbi megvalósítása nemrég kínai kutatók eredménye,

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



akik óriás grafén-oxid és vegyes egyfalú és többfalú nanocsó vi- zesz disperzióját másfél órás keverés után öntőformában két napi fagyasztásos szárításnak vetették alá. Az így kapott grafén- nanocsó 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 elektromos 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 alacsonyabb, 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 vezetőképességi tulajdonságaik folytán ezeknek nagy ipari alkalmazási jövőt jósolnak.

### Epilógus

Nehezen állítható, hogy a két vegyészkutató, Kistler és Learned közötti fogadás nélkül a tudomány nem jutott volna el az aerogélekhez, illetve azok LUK változataihoz. Az azonban valószínű, hogy a fogadás, amennyiben valóban megtörtént, hozzájárult az események 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](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/en/aerogel567567e19.jpg>
- [6] [http://www.risolazioni.com/images/photogallery/caratteristiche/aerogel\\_pezzo.png](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](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Aerogelflower_filtered.jpg)
- [9] G.A.Nicolaidis, 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](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/>

