

**Egy tudománytörténeti fordulat.
Láthatóság és felejtés a tudományban.
A B-nor-koleszterol kutatás története**

**A turning point in the history of science.
Visibility and scientific forgetting.
The history of B-nor cholesterol research**

Dr. SELINGER Sándor

selinger.sandor@gmail.com

Abstract

Scientific knowledge is not merely a system of data, experiments, and theories built upon one another. It depends just as much on methodological possibilities, technological sophistication, institutional visibility, and the extent to which a given result aligns with the scientific and industrial priorities of its time. The history of B-nor cholesterol is a particularly sharp illustration of this dynamic. In this study, we show how the technological limitations of the 1940s – most notably the neglect of monotropic phases – led to an erroneous conclusion, and how the pioneering measurements carried out in the 1980s by the Cluj-based researchers Sándor Selinger and Róbert Schwartz contributed to the scientific rehabilitation of B-nor cholesterol.

Keywords: liquid crystals, cholesterol skeleton, molecule structure, scientific rehabilitation of B-nor cholesterol.

Kivonat

A tudományos tudás nem csupán adatok, kísérletek és elméletek egymásra épülő rendszere. Ez a tudás azonban legalább ennyire függ a módszertani lehetőségektől, a technológiai fejlettségtől, az intézményi láthatóságtól és attól, hogy egy adott eredmény mennyire illeszkedik a kor tudományos és ipari prioritásaihoz. A B-nor-koleszterol története különösen éles példája ennek a dinamikának. Tanulmányunkban bemutatjuk, hogyan vezettek a 40-es évek technológiai korlátai (a monotróp fázisok figyelmen kívül hagyása) egy téves következtetéshez, és miként járultak hozzá az 1980-as években kolozsvári kutatók, Selinger Sándor és Schwartz Róbert úttörő mérései a B-nor koleszterin tudományos rehabilitációjához.

Kulcsszavak: folyadékkristályok, koleszterin szteránváz, molekula szerkezet, B-nor koleszterin tudományos rehabilitációja

1. BEVEZETÉS

1.1. A B-nor-koleszterol elfeledett korrekciója. Amikor a technológia felülírja a dogmát

A tudományos tudás nem csupán adatok, kísérletek és elméletek egymásra épülő rendszere. Ez a tudás azonban legalább ennyire függ a módszertani lehetőségektől, a technológiai fejlettségtől, az intézményi láthatóságtól és attól, hogy egy adott eredmény mennyire illeszkedik a kor tudományos és ipari prioritásaihoz. A B-nor-koleszterol története különösen éles példája ennek a dinamikának.

A természettudományok fejlődését gyakran nemcsak az új felfedezések, hanem a korábbi tévedések – tudományos dogmák, korlátok – lebontása is meghatározza. Ez történt Christian Wiegand 1949-ben publikált [1] szteroidkémiaili megállapításával is, amely több mint három évtizedre visszavetette a kiralis nematikus (koleszterikus) fázisok kutatását, elméleti korlátot emelve a molekuláris tervezés elé.

Tanulmányunkban bemutatjuk, hogyan vezettek a 40-es évek technológiai korlátai (a monotróp fázisok figyelmen kívül hagyása) egy téves következtetéshez, és miként járultak hozzá az 1980-as években kolozsvári

kutatók, Selinger Sándor és Schwartz Róbert úttörő mérései a B-nor koleszterinek tudományos rehabilitációjához.

Mikor beszélhetünk a tudománytörténetben egy tudományos dogmáról, mert az a megállapítás tudománytörténetileg teljesen helytálló, hogy Christian Wiegand 1949-ben valóban felállított egy olyan korlátot (dogmát), amely évtizedekre visszavetette a szteroid alapú folyadékkristályok kutatását.

De talán helyesebb lenne dogma helyett inkább korlátról beszélni? A tudománytörténetben a dogma és a korlát (vagy paradigma) fogalma között finom, de lényegi különbség van. Wiegand esete azért különleges, mert mindkét fogalommal leírható, de más-más nézőpontból.

A tudományban akkor nevezünk valamit *dogmának*, ha egy kísérleti állítást:

- *tekintélyvelven fogadnak el*, nem ellenőrzik folyamatosan kísérletekkel, mert a forrása megkérdőjelezhetetlennek tűnik.

- *szelektív észlelést okoz*, azaz a kutatók hajlamosak figyelmen kívül hagyni az ellentmondó adatokat vagy mérési hibának tulajdonítani azokat.

- *lezár egy kutatási irányt*, azaz azt sugallja, hogy az adott területen „nincs több keresnivaló”, így a források és a figyelem másfelé terelődik.

A *korlát* kifejezés technikailag értelmezhetőbb és objektívebb. Wiegand esetében a korlátot az akkori technológia hiánya (pontos hűtési mérések hiánya) jelentette. Ebből a technikai korlátból vált a következtetés *szellemi dogmává*.

Christian Wiegand, a szteroid-kémia egyik meghatározó alakja, azt állította, hogy a B-nor-koleszteril-származékok nem alkotnak folyadékkristályos fázist.

Mit jelent ma, tudománytörténeti szempontból a Wiegand által közzétett eredmény, egyrészt valóban *korlátot* jelentett, mert a cikkben azt állítja, hogy „*a jelenlegi eszközeinkkel nem látunk folyadékkristályos fázist a B-nor szteroidoknál*.” Másrészt pedig *dogma*, mert határozottan állítja, hogy: „*a B-nor szteroidok szerkezetükből adódóan alkalmatlanok a folyadékkristályos állapotra*.”

De jelen esetben mégis *miért találóbb itt a „dogma” kifejezés?*

A kijelentés azért vált dogmává, mert 30 évig senki nem gondolt arra, hogy ezt az állítást érdemben érdemes lenne cáfolni. Amikor egy negatív eredmény (hogy valami *nincs*) alapigazsággá válik, az megbénítja a kreatív tervezést. A mezogén tervezésben ez azt jelentette, hogy a kutatók „tiltott területként” kezelték a B-gyűrű módosítását. Érvelése ugyanis a molekuláris geometrián alapult.

A folyadékkristályos állapothoz a molekulának merevnek, hosszanti elrendezésűnek és lehetőleg „*laposnak*” kell lennie és úgy vélte, hogy a B-gyűrű *szűkítése* (hattagúról öttagúra) olyan feszültséget és „*törést*” visz a szteránvázba, ami tönkreteszi ezt a geometriai feltételt.

A „B-nor” jelölés arra utal, hogy a szteránváz B gyűrűje szerkezetileg módosított vagy részben hiányos („*nor*” = *rövidített/egy szénatommal kevesebb*), ami megváltoztatja a molekula alakját és így a mezofázis-képző hajlamát. A B-gyűrű *szűkítése* megszünteti a molekula *anizotrópiáját*, vagyis azt a geometriai feltételt, amely a mezofázis kialakulásához szükséges. A korabeli módszerek (melegítéses mikroszkópia, optikai textúrák keresése) nem mutattak ki semmilyen folyadékkristályos állapotot, így a negatív eredmény évtizedekre dogmává vált. Ezért Wiegand úgy találta, hogy ezek az anyagok az olvadáspontjukon közvetlenül *izotrop folyadékká* válnak.

A történet azonban nem itt zárult le, mert az 1980-as évek elején a Babeş–Bolyai Tudományegyetemen (UBB) egy interdiszciplináris kutatócsoport – Schwartz Róbert (szintetikus kémia), Selinger Sándor (NMR és dielektromos állandó mérések), Al. Nicula (NMR) – a kérdést újra korszerűbb módszerekkel megvizsgálta. 1983-ban két kulcs publikációban [2], [3], kimutatták, hogy bizonyos B-nor-koleszterin-származékok *igenis mezofázist mutatnak*, még ha csak egy szűk hőmérséklet-tartományban.

A szélesvonalú NMR-spektroszkópia és a precíziós dielektromos mérések olyan pretranzíciós rendeződést tártak fel, amely a 40-es évek technológiájával nem volt kimutatható.

Ez a korrekció azonban nem épült be a tudományos kánonba. A B-nor-koleszterolok ma is alig szerepelnek a szakirodalomban, és a legtöbb folyadékkristály-kutató számára ismeretlenek.

A kérdés tehát kettős, hogyan válhatott egy korai negatív eredmény meghatározó dogmává, és miért nem terjedt el a későbbi, módszertanilag megalapozott korrekció?

A B-nor-koleszterol története nem azért érdekes, mert *önmagában különleges anyag lenne*, hanem azért, mert *tökéletes példája annak, hogyan működik a tudományos emlékezet és a tudományos felejtés*.

Miért nem hallunk ma a B-nor-koleszterolokról? Az egész történet ma azért válhatott újra érdekessé, mert a keresőben *valaki rákérdezett*. Ez önmagában tudománytörténeti jelenség.

A B-nor-koleszterol története nem a molekuláris szerkezet miatt vált jelentőssé, hanem azért, mert példátlanul tisztán mutatja meg, hogyan működik a tudományos felejtés.

A továbbiakban felvázolt történet több szinten is tanulságos. A tudományos láthatóság nem azonos a tudományos igazsággal.

A feledés oka nem a tudományos érték hiánya, hanem a „*hasznosság*” hiánya. A folyadékkristály-kutatások kezdeti motorja a kijelző-technológia volt. A B-nor-származékok azonban nem váltak alkalmassá a kijelzőkbe. A tudományos közösség pedig azt felejté el leggyorsabban, ami nem hasznosítható.

Nagyon fontos tény, hogy a kutatás, a korrekció az 1980-as években, ha lehet mondani a perifériáról érkezett, mert a kolozsvári kutatócsoport korlátozott nemzetközi láthatósággal, kevés konferencián való részvételi lehetőséggel és gyenge idézetségi hálózatokkal rendelkezett.

A tudományos kánonba való bekerüléshez nem elég az igazság, hanem láthatóság is kell.

A B-nor-koleszterol története is azt mutatja, hogy a tudományos eredmények „súlya” nemcsak az adatokon múlik, hanem sokszor azon is, hogy *honnan érkeznek*. A kolozsvári kutatócsoport munkája nem csupán egy fizika-kémiai kérdést oldott meg, hanem rávilágított arra is, hogy a technológiai fejlődés miként képes láthatóvá tenni olyan jelenségeket, amelyek korábban rejtve maradtak.

A kutatási eredmény rávilágított arra, hogy a B-nor-koleszterol „*esete*” egy kutatástörténeti példája annak, hogy újabb kutatási és módszertani lehetőségek, a szintetikus szerves kémiai szerkezetvizsgálatok, és a *mágneses magrezonancia spektroszkópia* (NMR – Nuclear Magnetic Resonance) a szerves és szervetlen molekulák szerkezetének roncsolás-mentes vizsgálatára használt analitikai módszer fejlődése lehetővé tették a finom szerkezeti-fázis kapcsolatok újraelemzését.

Jelenleg, 2026-ban *nem található* közvetlen hivatkozás vagy tudományos magyarázat arra, hogy miért nem foglalkoznak széles körben a B-nor-koleszterikus kristályok tanulmányozásával. Az alábbiakban erre is megpróbálunk fényt deríteni.

A B-nor-koleszterol nem azért vált újra egyáltalán érdekessé, mert megváltozott volna ennek az anyagnak a tudományos és gyakorlati felhasználhatóságának értéke, hanem azért, mert valaki utána érdeklődött, és nem fogadta el e folyadékkristály típusnak az elfeledést természetesnek. A tudománytörténet tele van ilyen „újráfelfedezésekkel”. „Miért nem hallunk erről?” Ez a kérdésfeltevés már önmagában tudománytörténeti relevanciát teremt. A tudománytörténet gyakran akkor kezdődik, amikor valaki egy adott témában feltesz egy olyan kérdést, amit mások addig nem.

A B-nor-koleszterol története ezért is nem csupán egy kutatási epizód, hanem egy tudománytörténeti esemény, mely arról szól, hogyan is működik a tudományos emlékezet.

2. TÖRTÉNETI HÁTTÉR

A koleszterint először François Pouletier de la Salle francia orvos-kémikus különítette el szilárd formában epekővekből. Bár a pontos dátumot illetően eltérnek a források, a felfedezés az 1760-as évek végére (1769 körül) tehető. A vegyület nevét Michel Eugène Chevreul francia kémikus adta 1815-ben. Ő nevezte el az anyagot koleszterinnak (franciául *cholestérine*), ami a görög *chole* (epe) és *stereos* (szilárd) szavak összetételéből származik.

A koleszterikus fázis klasszikus leírása a koleszterin-észterekhez kötődik, például a *Daniel Vorländer* (1867–1941) német kémikushoz, akit az őt követők a 1910–1930-as években a *folyadékkristály-kémia atyjaként* tisztelnek és aki 1908-tól a *Halle-Wittenbergi Egyetem Kémiai Intézetének* igazgatója is és professzora volt nyugdíjazásáig (1935)

Vorländer pályafutása során több mint 2000 folyadékkristályos vegyületet szintetizált munkatársaival a Halle-Wittenbergi Egyetemen. Ez hatalmas ugrás volt, hiszen érkezése előtt mindössze 35 ilyen anyagot ismertek. Vorländer munkássága tette Halle városát a folyadékkristály-kutatás világközpontjává, amely hagyomány a mai napig él az egyetemen. A német folyadékkristályos közösség ma is az ő nevét viselő Daniel Vorländer-előadással (*Daniel Vorländer Lecture*) tünteti ki a kiemelkedő kutatókat.

Vorländer annyira hitt a folyadékkristályok jövőjében, hogy gyűjteményét több száz szivardobozban rendszerezve tárolta, amelyek egy része ma is megtekinthető a Halle-Wittenbergi Egyetemen.

A B-nor koleszterinek (vagy kolesztánok) a szteroidok családjába tartoznak, de egy speciális, szerkezetileg módosított alcsoportot alkotnak. A szteroidok a szerves vegyületek egyik legfontosabb csoportját alkotják, amelyek mind az élő szervezetekben (biológiai funkciók), mind a gyógyszeriparban meghatározóak. A „szteroid” elnevezés a görög sztereosz (stereos) szóból ered, ami szilárdot vagy térbelit jelent. A B-nor koleszterikus folyadékkristályok (mint pl. a benzoát, kaproát, propionát) valójában észterek. Az észterek úgy jönnek létre, hogy egy alkoholt (ez esetben a tiszta koleszterint) és egy szerves savat reagáltatnak egymással. Ebben a kontextusban a koleszterin az „alapanyag”, azaz a szülőalkohol. Minden alkohol alapvető jellemzője

a molekulához kapcsolódó hidroxil-csoport. A koleszterin vázán (a 3-as szénatomon) található egy magányos -OH csoport.

Az elnevezés eredetileg a szterinre (például koleszterinre) utalt, amelyet először szilárd formában különítettek el az epéből. Ebből alakult ki a gyűjtőnév minden olyan vegyületre, amely azonos alapvázal rendelkezik. A „koleszterikus” elnevezés onnan ered, hogy ezt a jelenséget először koleszterin származékoknál figyelték meg a 19. század végén. Modern szakirodalomban gyakrabban hivatkoznak rá *N** vagy *királis nematikus* fázisként.

De miért lettek fontosak a folyadékkristály-kutatásban?

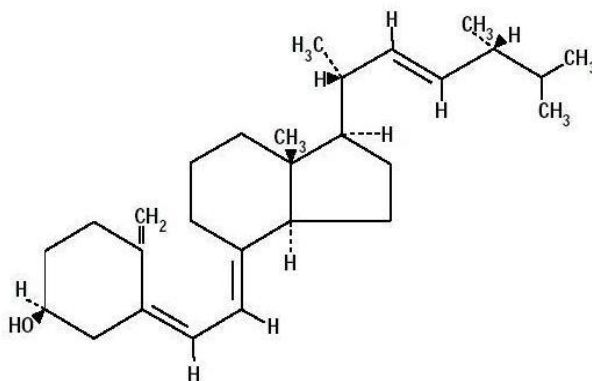
A szteroidok, különösen a koleszterinszármazékok, azért váltak a kutatás, így Wiegand vagy a kolozsvári kutatók munkáinak, központjává, mert merev és lapos a vázuk, és ez segíti a molekulák egy királis (van „jobb” és „balos” változatuk) alakzatban történő rendeződését, ami elengedhetetlen a koleszterikus (csavart) folyadékkristályos fázis kialakulásához, fázis mely különleges optikai- és színjelenségeket produkál.

A *koleszterikus* fázis a folyadékkristályok egy olyan állapota, ahol a molekulák nemcsak azonos irányba rendeződnek, hanem egy helikális (csavart) szerkezetet is alkotnak. Ezt a fázist olyan molekulák alkotják, amelyek rendelkeznek egy királis centrummal, azaz nincs belső tükörszimmetriájuk, vagy csak a nematikus fázishoz adagolt királis adalékanyaggal hozhatók létre. A molekulák réteges elrendeződésben vannak, de minden egyes rétegben az orientáció iránya (a direktor) kismértékben elfordul az előzőhöz képest, így egy spirális mintázat jön létre.

Ahogy a B-nor koleszterinnek esetében is úgy a szteroid tartalmú gyógyszerek hatóanyagaiban is jelen van a jellegzetes, négy gyűrűből álló szteránváz.

A B-nor-koleszterol folyadékkristályok a koleszterin szteránvázas (*cyclopentan-operhidrofenantrén* - $C_{17}H_{28}$) szerkezetének módosított származékai. A koleszterin 27 szénatomból álló szilárd alkohol. A kolesztén néven ismert molekulából származik, amely a koleszténből származik, és a kolesztén 5 és 6 szén közötti kettős kötésből származik. (1. ábra.) [9]

A kémiai terminológiában a koleszterin (cholesterol) és a B-nor-koleszterin (B-nor-cholesterol) elnevezés végén található „-in” vagy „-ol” végződés nem véletlen: ezek a vegyületek szerkezetileg a szteroid-alkoholok (szterolok) közé tartoznak.



1. ábra. [9]

Tudománytörténeti szempontból fontos megjegyezni, hogy, Schwartz Róbert a kolozsvári Terápia gyógyszergyárban, később a Gyógyszerkutató Intézetben (ICCF) szteroid hormonok témájában kutatott, a gyár és a kutatóintézet egyik fő profilja a szteroid hormonok szintézise volt.

A kolozsvári Terápia és a Gyógyszerkutató Intézet (ICCF) akkoriban Kelet-Európa egyik meghatározó szteroid-szintézisének a központja volt.

Selinger Sándor a kolozsvári Számítástechnikai Kutatóintézetben (ITC) dolgozott, ahol a számítógépekhez csatlakoztatható kijelzők (display) különböző technológiáinak, különböző fizikai értelemben vett megvalósításait kutatta.

A folyadékkristály-kutatásuk tehát a gyógyszergyártás, „melléktermékeként”, a szteroidváz alapos ismeretéből született, melynek különböző technológiai alkalmazását, kijelzőkben történő alkalmazását keresték.

2.1. Christian Wiegand és a szteroidkémia korlátai

A 20. század közepén a szteroid-kémia gyorsan fejlődő terület volt, amelyben *Christian Wiegand* német kémikus, tekintélye megkérdőjelezhetetlennek számított. *Daniel Vorländer* egyik legfontosabb munkatársaként és tanítványaként vált ismertté a folyadékkristályok kutatásának területén a Halle-Wittenbergi Egyetemen. Ő is részt vett annak a több ezer vegyületnek az előállításában és vizsgálatában, amelyekkel bizonyították, hogy a folyadékkristályos fázis nem véletlen jelenség, hanem meghatározott molekuláris feltételekhez, például pálcika alakú, merev molekulaszervezethez kötött. Munkáiban részletesen elemezte, hogyan befolyásolják a különböző kémiai csoportok (például észterek, azo-vegyületek) a folyadékkristályos fázis stabilitását és hőmérsékleti tartományát.

A koleszterin és származékai ekkoriban a folyadékkristály-kutatás egyik központi témáját alkották, hiszen a koleszterikus fázisok optikai aktivitása és hélix-szerkezete új alkalmazási lehetőségeket ígért.

Wiegandnak számos közös publikációja jelent meg Vorländerrel a korszak legjelentősebb tudományos folyóirataiban (például a *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*-ben). Ezek a tanulmányok fektették le a modern *folyadékkristály-kémia* alapjait.

Christian Wiegand életéről és személyéről viszonylag kevés életrajzi adat áll rendelkezésre a szélesebb körben ismert tudósokhoz képest, mivel pályafutása nagy részét *Daniel Vorländer* „árnyékában”, az ő legszorosabb munkatársaként töltötte a *Halle-Wittenbergi Egyetemen*.

Életének tudománytörténetileg legemlékezetesebb és egyben legvitatottabb pontja az 1949-ben megjelent cikke („*Sterische Hinderung bei flüssigen Kristallen*”, *Z. Naturforsch.* 4b, 249) [1] a folyadékkristály-kémia egyik legtanulságosabb tévedése. Ahhoz, hogy megértsük, miért hitték el korának kutatói a cikkben foglalt állításait, a korabeli *molekulageometriai szemléletet* és a *méréstechnikai korlátokat* is figyelembe kell vennünk.

Wiegand a szteroidváz módosításait vizsgálva vont le azt a *hibás következtetést*, hogy a B-gyűrű változtatásai megszüntetik a folyadékkristályos állapotot. Ez a megállapítás azért válhatott dogmává, mert *Wiegand* tekintélye úgy is mint *Vorländer* örököse, a folyadékkristály-kémia területén akkoriban megkérdőjelezhetetlen volt.

A dogma kémiai alapja a „*merev rúd*” elve. *Wiegand* abból az alapvetésből indult ki, amit mestere, *Vorländer* fektetett le, hogy a folyadékkristályos fázis létrejöttének feltétele a molekula tökéletes linearitása és merevsége.

Ez a tényállás az idézett cikkben is nyomon követhető, azaz:

- a folyadékkristályos állapothoz a molekulának, merevnek,
- hosszanti irányban megnyúlnak,
- a molekuláknak geometriailag „laposnak” kell lennie, a koleszterinváz egy viszonylag egyenes, lapos rendszer.

Wiegand elmélete szerint a B-gyűrű hattagúról öttagúra való szűkítése (B-nor származékok) olyan geometriai torzulást, „feszültséget” visz a molekulába, amely megtöri ezt a linearitást. Úgy vélte, ez a csekély alaki torzulás elegendő ahhoz, hogy a molekulák ne tudjanak rendezett rétegekbe (mezofázisba) állni, hanem az olvadásponton közvetlenül rendezetlen folyadékká „szétesnek”.

Kísérleti megfigyelései is ezt látszottak alátámasztani, azaz a B-nor-származékok az olvadáspontjukon közvetlenül izotróp folyadékká váltak, és nem mutattak optikailag észlelhető, a folyadékkristályokra jellemző textúrát.

Következtetése logikus volt, de egy fontos tényezőt nem vett figyelembe: a koleszterinszármazékok jelentős része monotróp, vagyis melegítéskor nem, csak hűtéskor mutat mezofázist, amit a 40-es évek akkori technológiája ezt nem tudta kimutatni. Mivel a 40-es években a hűtési folyamat kontrollálása és a lassú hűtés alatti megfigyelés technikailag nehézkes volt, *Wiegand* ha mondható, egyszerűen „*túlszaladt*” a fázison, vagyis az anyaga vagy folyadék volt, vagy hirtelen „visszafagyott” kristállyá.

A korabeli technológia (főként a fűtőasztalos mikroszkópia korlátai) miatt a kutatók elsősorban az enantiotróp (melegítéskor és hűtéskor is megjelenő) fázisokra koncentráltak. A monotróp fázisok, amelyek csak a túlhűtött olvadékban jelennek meg, rejtve maradtak.

A „téves megállapítás” legfontosabb tényezőjének tekinthető, hogy *Wiegand* fűtőasztalos mikroszkópot használt, amivel csak az olvadást figyelte. Elvetette a *monotrópia* jelenlétét.

Sok B-nor származék *monotróp*: melegítéskor 100°C-on megolvad (*izotróp folyadék*), de hűtéskor csak 80°C-on jelenik meg a *folyadékkristályos fázis*.

Így ez a megállapítás ma már tudománytörténetileg teljesen helytálló.

Tehát a dogma ezáltal megszületett, és több mint három évtizedig meghatározta a mezogén tulajdonságokat mutató anyagoknak ebben az irányban történő kutatását. Ezzel *Christian Wiegand* 1949-es

cikke valóban felállított egy olyan korlátot (dogmát), amely évtizedekre visszavetette a szteroid alapú folyadékkristályok kutatását.

Feltevődik a kérdés, hogy miért tekinthető úgy, hogy ez dogmává vált? Az egyik megközelítés szerint a felállított elméleti korlát a Vorländer-örökség tekintélyének tulajdonítható, és Wiegand a hallei iskola egyik legelismertebb kutatója volt.

Ha ő azt írta le, hogy egy szerkezeti módosítás „sterikus gátat” (*sterische Hinderung*) képez, azt a szakma akkor axiómaként fogadta el. Mintáiban Wiegand nem talált folyadékkristályos fázisra utaló jelet és ezt az anyag belső geometriai tulajdonságának tulajdonította, nem pedig a mérési módszerének.

2.2. A B-nor-koleszterol folyadékkristályos fázis létezésének elfeledett korrekciója. Amikor az új méréstechnológia felülírja a dogmát

Wiegand az idézett cikkben, kategorikusan kijelentette, hogy a B-gyűrű módosítása kioltja a mezogenitást, *a dogma egyenes következménye az lett*, hogy a vegyészek évtizedekig elkerülték ezen anyagok szintézisét. Úgy gondolták, kár az időt pazarolni olyan molekulákra, amikről a „hallei nagymester” már bebizonyította, hogy nem mutatnak folyadékkristályokra utaló tulajdonságokat.

Ezért közel 30 évig alig kísérleteztek a gyűrűrendszer radikálisabb átalakításával, és maradtak a jól ismert észter-származékoknál. Ez a példa kiválóan szemlélteti, hogyan válhat egy hibás mérési korlátból tudományos dogma, amely hosszú időre meghatározza egy terület fejlődési irányát.

Ez a megállapítás, ha lehet mondani a „tudományos vakság” a „Wiegand-dogma” egészen addig tartott, amíg a Selinger–Schwartz kutatópáros a modern kalorimetria (DSC) segítségével be nem bizonyította, hogy a fázis valóban ott van, csak az olvadáspont alatt „rejtőzködik”.

Wiegand alakja tipikus példája a 20. századi „háttérben dolgozó” tudósnek, akinek precíz mérései és publikációi alapozták meg a későbbi áttöréseket, még ha egy-egy következtetése (a technológiai korlátok miatt) tévesnek is bizonyult. Nevét leginkább a kolozsvári kutatók munkái kapcsán említik, akik kísérletileg cáfolták elméletét, ezzel újra megnyitva az utat a modern szteroid-alapú folyadékkristály-kutatás előtt.

2.3. A dogma kísérleti cáfolata

A kolozsvári kutatók kísérleti úton igazolták, hogy a B-nor szteroidok igenis képesek folyadékkristályos fázisok kialakítására. az 1970-es években szisztematikusan újrazvizsgálták a szteroid származékokat. Sikerként bebizonyítaniuk, hogy a **B-gyűrű átalakítása nem szünteti meg a mezogenitást**, csupán módosítja a fázisátalakulási hőmérsékleteket.

Ez azt jelenti, hogy melegítéskor a kristályos anyag közvetlenül izotróp folyadékká olvad, de a folyadék hűtése során – mielőtt újra kikristályosodna – megjelenik a koleszterikus (vagy smektikus) fázis. A B-nor származékok többsége **monotróp** folyadékkristály, melyet precíziós optikai mérésekkel és hűtési görbék elemzésével tették láthatóvá ezeket az „**elrejtett**” fázisokat.

A kutatásaik bizonyították, hogy:

- a molekula általános pálcika alakja (linearitása) megmarad a B-gyűrű módosítása után is.
- a kiralitás továbbra is biztosítja a csavart (hélix) szerkezetet, így a koleszterikus optikai effektusok (pl. szelektív fényviszaverődés) megmaradnak.
- a B-nor koleszteril-észterek alkalmasak lehetnek speciális folyadékkristály-elegyek komponenseinek létrehozására, mivel befolyásolják az elegyek menetemelkedését (pitch) és hőmérsékleti tartományát.

Kutatásaik tudománytörténeti jelentősége abban állt, hogy nemcsak egy 30 éves tévedést korrigáltak, hanem rehabilitálták a szteroid kémiát a mezogén tervezés területén.

Eredményeikről többek között a rangos nemzetközi folyóiratokban (pl. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, [2]) is beszámoltak, ezzel nemzetközi elismertséget szerezve folyadékkristály-kutatásaiknak.

3. A B-NOR SZERKEZET KÉMIAI ÉS FIZIKAI SAJÁTOSSÁGAI

A B-nor-koleszterol (vagy B-nor-koleszterin) alapú folyadékkristályok a folyadékkristály-kutatás egy érdekes, de mára inkább tudománytörténeti jelentőségű fejezetét képezik. A koleszterin-származékok folyadékkristályos tulajdonságait már a 20. század első felében intenzíven vizsgálták.

A szteroidvázás molekulák szisztematikus módosítása – beleértve a nor-származékokat – főként az 1950-1970-es években vált hangsúlyossá, amikor a szintetikus szerves kémia és a röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatok fejlődése lehetővé tette a finom szerkezeti-fázis kapcsolat elemzését. Ezek a kutatások több

európai és japán laboratóriumban zajlottak, gyakran bioaktív szteroidok szerkezet-hatás kapcsolatának vizsgálatával párhuzamosan.

A koleszterin és származékai a folyadékkristály-kutatás egyik legfontosabb molekulacsaládját alkotják, mivel a szteroidváz merev, lapos és hosszanti irányban megnyúlt geometriája kedvez a koleszterikus mezofázis kialakulásának. A szteránváz négy gyűrűje (A-D) közül a B-gyűrű szerkezeti integritása különösen fontos a molekula anizotrópiájának fenntartásában. A B-nor módosítás – vagyis a B-gyűrű 6 tagúról 5 tagúra történő szűkítése – jelentős konformációs feszültséget hoz létre, amely a molekula teljes geometriáját befolyásolja.

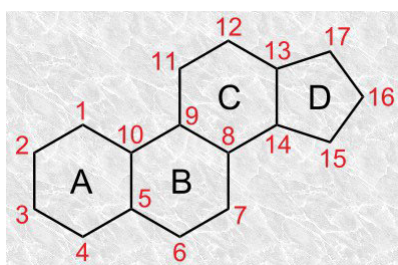
A B-nor-koleszterol folyadékkristályok a koleszterin szteránvázas (cyclopentano-perhidrofenantrén – más néven szteránváz vagy gonán – $C_{17}H_{28}$) szerkezetének módosított származékai (1. ábra.).

A kutatás során vizsgált koleszterikus folyadékkristályok (mint a benzoát, kaproát, propionát) valójában észterek. Az észterek úgy jönnek létre, hogy egy alkoholt (ez esetben a tiszta koleszterint) és egy szerves savat reagáltatnak egymással. Ebben a kontextusban a koleszterin az „alapanyag”, azaz a szülőalkohol.

A B-nor koleszterol (vagy B-nor koleszterin) nem egy természetben előforduló vegyület, hanem a koleszterin egy speciális, mesterségesen előállított analógja. A B-nor szteroidok kutatása a 20. század közepén vált intenzívvé, a szteroidkémia aranykorában. A B-nor koleszterolt tudatosan csak az 1950-es és 60-as években állították elő kutatási célokra.

A B-nor koleszterol váza alapvetően a klasszikus koleszterin szteránvázát (gonán váz) veszi alapul, de egy kritikus ponton eltér tőle. A **szteránváz** a szteroidok alapszerkezete, amely négy kondenzált gyűrűből áll (három 6-tagú és egy 5-tagú gyűrű). A szteránváz (más néven gonánváz) ábrázolása során a négy gyűrűt ABC és D betűkkel jelöljük, a szénatomokat pedig 1-től 17-ig számozzuk. Három hatos (A, B, C) és egy ötös (D) gyűrű kapcsolódik egymáshoz. Az A és B, a B és C, valamint a C és D gyűrűk közös oldalakkal (kondenzáltan) érintkeznek. A számozás az A gyűrű tetején kezdődik (C1), körbemegy a vázon, és a D gyűrű csúcsán (C17) végződik. A specifikus szteroidokra jellemző funkciós csoportok vagy hosszabb szénláncok a **C-17** pozícióhoz (a D gyűrű „tetejéhez”) csatlakoznak.

A 17 szénatomos vázra a C-18 és C-19 pozíciókban gyakran metilcsoportok, a C-17-es pozícióban pedig különböző oldalláncok kapcsolódnak a konkrét szteroidok esetében.



2. ábra. Koleszterol szerkezeti váza

A kifejezés a szterán nevű szénhidrogénvázra utal. Szteroidváz (gyakran használt szinonima). A „B-nor” jelölés arra utal, hogy a szteránváz B gyűrűje szerkezetileg módosított vagy részben hiányos („nor” = rövidített/egy szénatommal kevesebb), ami megváltoztatja a molekula alakját és így a mezofázis-képző hajlamát.

A B-nor koleszterin származékok bizonyos körülmények között mezofázist képeznek, ezért mezogén tulajdonságot mutatnak.

A „mezogén” és a „mezofázis” két külön, de egymást kiegészítő szakkifejezés. A mezogén fogalom a *molekulára* vonatkozik. Ez egy olyan kémiai szerkezet, amely képes folyadékkristályos fázist létrehozni. Adig a mezofázis a kialakuló anyagfázisra vonatkozó szakkifejezés. A folyadékkristályos állapot gyűjtőneve (nematikus, szmektikus, koleszterikus) állapot. [6]

A B-nor kolesztánok (vagy általában a B-nor szteroidok) esetében az alapváz egy igen látványos szerkezeti módosuláson megy keresztül: a nor előtag a kémiában egy szénatom (vagy metilencsoport) hiányát jelzi, a B betű pedig azt, hogy ez a változás a B-gyűrűt érinti.

A tiszta alkoholok (maga a koleszterin és a B-nor-koleszterin) önmagukban nem mutatnak folyadékkristályos fázist. Csak miután „beészterezték” őket (azaz a hidroxil-csoportot lecserélték egy észterláncra), váltak képessé a mezofázis kialakítására.

A tiszta koleszterin-alkoholban az -OH csoportok közötti hidrogénkötések túl erősek, („szerkezeti me-revség”) így az anyag túl hamar kristályosodik vagy túl instabil ahhoz, hogy folyadékkristályos rendet vegyen fel.

Amikor tehát „tisztá alkoholokról” beszélünk, akkor a koleszterin alapvázára történik utalás észterlánc nélkül. Ez a „kémiai kiindulópont”, amely bár fizikailag hasonlít a származékaira, *mint ahogy azt az NMR spektrum alakja is mutatja* [2], funkcionálisan mégsem folyadékkristály

A normál koleszterinhez képest a következő változások jönnek létre:

A gyűrűrendszer átrendeződése [6-5-6-5] szerkezetre

A normál váz eredetileg három 6-tagú (A, B, C) és egy 5-tagú (D) gyűrűből áll. A B-nor módosulás során a B-gyűrűből kimarad egy szénatom (általában a C-7 pozíció), így az eredetileg 6-tagú B-gyűrű 5-tagúvá szűkül. A váz közepe (az A és C gyűrűk között) „összemegy”, a molekula geometriája emiatt jelentősen meg-törik. [4]

A kolesztán-specifikus részek megtartása

Bár a B-gyűrű zsugorodik, a kolesztánváz többi jellegzetes eleme változatlan marad az ábrán: C-3 pozíció: Megmarad a koleszterinre jellemző béta-orientációjú (felfelé mutató) hidroxilcsoport (-OH). Az anguláris metilcsoportok: A C-18 és C-19 metilcsoportok továbbra is ott ülnek a gyűrűtalálkozásoknál (felfelé mutatva). A C-17 oldallánc a D-gyűrű tetején változatlanul jelen van a koleszterinre jellemző 8 szénatomos elágazó alifás lánc. [5]

Miért fontos ez a változás?

Ez a látszólag kis módosítás az egyetlen CH₂ csoport eltávolítása, drámaian megváltoztatja a molekula térszerkezetét. Mivel a gyűrűk feszülnek és közelebb kerülnek egymáshoz, a B-nor szteroidok teljesen más biológiai aktivitást is mutatnak (például gyakran elvesztik az eredeti hormonális hatásukat, és antiandrogénként viselkednek. [4], [5])

Ha folyadékkristályokról (például a korábban említett királis nematikus fázisokról) van szó, egy ilyen B-nor koleszterinszármazék bevitel a rendszerbe a megváltozott alakja és kiralitása miatt teljesen más spirális menetemelkedést és ez által optikailag is érzékelhető más színvisszaverést eredményez, mint a normál kolesz-terin.

A kolozsvári kutatócsoport kutatásai az alábbi B-nor koleszterol származékokra terjedt ki (3. ábra). A B-nor koleszterikus folyadékkristályok (mint pl. a *benzoát*, *kaproát*, *propionát*) észterekre.

A (3. ábra) közepén látható a B-nor cholesterol a „*tiszta alkohol*” alapváza. Az -OH csoport a 3-as szénatomon található (a legbaloldalibb C atomhoz kapcsolódik).

A legfontosabb részlet, ami miatt ez egy fizikátörténeti kuriózum, a B-gyűrű (kékkel kiemelve) ez egy öttagú gyűrű (5 szénatom alkotja), ellentétben a koleszterin hattagú B-gyűrűjével.

Az észterek (a négy keretezett rajz) szemléltetik, hogyan jöttek létre a folyadékkristályos mezofázisok. A középső alkohol és a megfelelő szerves sav reakciója során az -OH csoportot lecserélték egy észterláncra (a zöld színű kiemelések):

Caproate: egy 6 szénatomos egyenes lánc. Ez adta a legmeggyőzőbb, +18 °C-os monotrop fázisátme-netet az NMR méréseken.

Benzoate: egy fenil- (benzol-) gyűrűt tartalmazó észter. Ennek az NMR spektruma +17°C-on mutatja a rendezett fázist.

Propionate: Egy 3 szénatomos lánc, ami szintén ígéretes volt a kijelző technológiához.

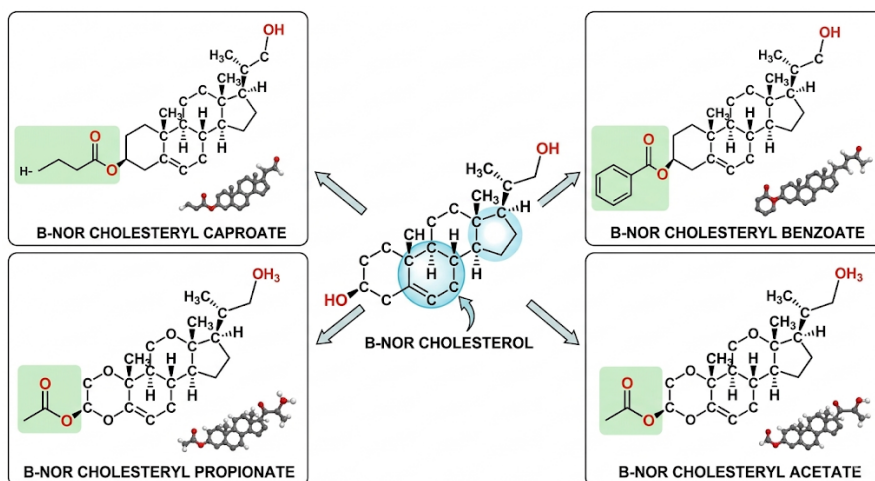
Acetate: Egy 2 szénatomos lánc, a legegyszerűbb észter.

Ez a diagram tökéletesen összefoglalja a kutatás korlátait is. A B-gyűrű torzulása miatt (amit a 2D rajz is jól mutat) a molekula merev vázának geometriája kedvezőtlené vált a folyadékkristályos állapot fenntartá-sára. Ennek eredményeként a mezofázisok csak nagyon szűk tartományban, vagy mint a caproát esetében, csak túlhűtött állapotban (+18 °C, monotrópia) léteztek.

Ez ipari, kijelzőtechnikai alkalmazásra alkalmatlanná tette őket a stabilabb, szintetikus cianobifenilekkel szemben.

A B-nor koleszterineket kémiai úton, a természetes koleszterin B-gyűrűjének oxidatív hasításával, majd újrazárásával állítják elő. Tehát „mesterséges” szteroidok, de megőrzik a szteroidokra jellemző alapvető tulaj-donságokat (pl. a 3-as pozíciójú hidroxilcsoportot és a 17-es pozíciójú oldalláncot).

Wiegand éppen azért vonta le a hibás következtetést, mert úgy vélte, hogy a B-gyűrű ilyen drasztikus megváltoztatása (hatásról ötösre szűkítése) annyira megtöri a szteroidmolekula hosszirányú merevségét, hogy az már nem tud folyadékkristályként viselkedni.



3. ábra. B-nor koleszterol származékai

3.1. A B-nor szerkezet létrejötte három fő hatással járt

Konformációs torzulás: a gyűrűszűkülés a szteránvázat enyhén „megtöri”, ami csökkenti a molekula hosszanti merevségét. Ez a torzulás Wiegand érvelésének központi eleme volt.

Anizotrópia csökkenése: a folyadékkristályos állapothoz szükséges orientációs rend akkor stabil, ha a molekula alakja erősen irányított. A B-nor szerkezet ezt az irányítottságot gyengíti, így a mezofázis kialakulása kevésbé valószínű.

Megváltozott intermolekuláris kölcsönhatások: a B-nor módosítás hatással van a molekulák közötti dipólusos és Van der Waals-kölcsönhatásokra, amelyek a koleszterikus fázis csavarodási erőit is befolyásolják.

Ezek a szerkezeti tényezők valóban indokolták tették Wiegand feltételezését, miszerint a B-nor-koleszterolok nem képesek stabil mezofázist létrehozni.

A probléma azonban nem a kémiai logikában, hanem a korabeli mérések módszertani korlátaiban rejlett. A B-nor-származékok mezofázisa ugyanis nem stabil, nem széles hőmérséklet-tartományú, és gyakran csak hűtéskor jelenik meg, vagyis monotróp jellegű. Ez a jelenség a 40-es évek technológiájával gyakorlatilag észrevehetetlen volt. A B-nor szerkezet tehát valóban „gyengíti” a mezogén tulajdonságot, de nem szünteti azt meg teljesen. A mezofázis létezik csak rejtett, instabil és módszerfüggő. Ez a felismerés azonban csak a 80-as években vált láthatóvá.

3.2. Hogyan befolyásolja a B-nor szűkítés a molekula fizikai méreteit a normál koleszterinhez képest?

A fizikai méretekben és alakban bekövetkező legfontosabb változások:

- a hossz tengely megrövidülése

A hattagú B-gyűrű kiterjedtebb, mint az öttagú. A gyűrűszűkítés következtében a szteránváz teljes hossza néhány tized angströmmel ($\text{\AA}$) lerövidül. A folyadékkristályoknál a molekula hosszúság/szélesség aránya kulcsfontosságú: a B-nor változat „zömökebb” lesz, ami elméletileg rontja a mezofázis stabilitását.

- a legkritikusabb pont a molekuláris „görbület” (linearitás) megváltozása

A „sima koleszterin” esetében a gyűrűk (A-B-C-D) egy viszonylag egyenes, lapos síkot alkotnak. Ez a pálcika alak ideális a folyadékkristályos rendeződéshez. A B-nor koleszterin esetében az öttagú gyűrű beiktatása egyfajta geometriai törést vagy „hajlatot” visz a vázba. A molekula hossz tengelye már nem egyenes, hanem enyhén megtört az A és a C gyűrű között. Wiegand úgy vélte, ez a görbület (sterikus gátlás) megakadályozza a molekulák párhuzamos illeszkedését.

- a molekula szélessége és térfogata

A B-gyűrű szűkítése miatt a molekula középső része némileg keskenyebb lesz, de a gyűrűk közötti csatlakozási szögek megváltozása miatt a szomszédos metilcsoportok (C-10 és C-13) térbeli helyzete is módosul. Ez megváltoztatja a molekula hidrofób felszínét és az egymás melletti elcsúszási képességét, ami jelentősen befolyásolja a viszkozitást. A fizika és a fizikai-kémia nyelvén a molekula hidrofób (víztaszító / apoláris)

felszíne az a háromdimenziós határfelület, amellyel a molekula a környezetével érintkezik, és ahol nem képes erős, irányított elektrosztatikus kapcsolatok kialakítására.

A folyadékkristályos fázis esetében, ezek a molekulák egymás mellé rendeződnek, mint a szorosan egymás mellé fektetett téglák. A közöttük lévő kohéziót (összetartó erőt) nem kémiai kötések, hanem a gyenge, de a nagy felület miatt összeadó Van der Waals-erők biztosítják, amelyek pontosan ezen a hidrofób felszínen hatnak.

A B-gyűrű hattanágú öttagúra történő szűkítésével, a molekula geometriája drasztikusan torzul. Ennek következtében a hidrofób felszínen egy topográfiai átrendeződés jön létre. A koleszterinváz, amely eredetileg egy sima, planáris (sík) lap volt, a gyűrűszűkítéssel ez a lap meghajlik vagy megcsavarodik. A hidrofób felszín sík mivolta megszűnik, „göröngyössé” válik.

A sík jelleg elvesztése és a megváltozott szerikus viszonyok miatt a molekulák egymás melletti lamináris elcsúszási képessége is korlátozódik - a molekuláris szintű „súrlódás” fokozódik -, ami közvetlenül magyarázza a B-nor-származékok anomális viszkozitási tulajdonságait a folyadékkristályos fázisban. Ez a lokális szerkezeti torzulás megváltoztatja, a molekulák közötti Van der Waals-kölcsönhatásokért felelős effektív érintkezési felületet.

A kiralitás megőrzése

Lényeges, hogy a molekula aszimmetriája és kiralitása azonban nem változik jelentősen. Annak ellenére, hogy a váz kissé meggörbül, a kiralitáscentrumok megmaradnak.

Ezért bizonyíthaták be a kolozsvári kutatók, hogy a koleszterikus hélix mégis ki tud alakulni, a molekula alakja még a „törés” ellenére is elég pálcikaszerű ahhoz, hogy csavart szerkezetbe rendeződjön és, *hogy a szteroidváz sokkal rugalmasabb, mint azt a korabeli elmélet a Wiegand-dogma merev, planaritást megkövetelő axiómái jósolták. A B-nor koleszterin egy rövidebb, enyhén görbült és feszültebb változata az eredetinek. Wiegand azonban úgy gondolta, hogy ez a torzulás „túl sok” a folyadékkristályos állapot megjelenéséhez.*

A cáfolat lényege: hogy a szteroidváz meglepően toleráns: hiába szűkítjük le a B-gyűrűt, a molekula pálcika alakja és kiralitása megmarad, így a koleszterikus folyadékkristályos fázis, ha monotróp módon is, de létrejön.

A felfedezés így nemcsak egy új anyagcsoport leírását jelentette, hanem a folyadékkristályok molekuláris szerveződésére vonatkozó strukturális feltételek alapvető újraértékelését is magával vonta.

4. A MÓDSZERTANI FORDULAT

A B-nor-koleszterol történetének fordulópontját a Babeş–Bolyai Tudományegyetem egy interdiszciplináris kutatócsoportja hozta el, amely a 70-es évek végén és a 80-as évek elején egy rendkívül összetett, több fizikai és kémiai módszert integráló kutatási programot valósított meg.

A szélesvonalú NMR-spektroszkópia módszer alkalmazása Al. Nicula professzor kolozsvári doktori iskolájának szakmai örökségéhez kapcsolódik, amely Románia egyik legfontosabb spektroszkópai műhelye volt. A módszer képes volt kimutatni: a molekuláris mozgás lassulását, a spin–spin relaxáció változását, a pretranzíciós orientációs rend kialakulását, a B-nor szerkezet okozta mozgáskorlátozást.

A mezofázis tehát molekuláris szinten vált láthatóvá, még akkor is, ha makroszkopikusan ez nem jelent meg textúra. Ez a tény egy rendkívül izgalmas és mély fizikai jelenségre tapint rá: a rejtett vagy szubmikroszkopikus mezofázis állapotára.

Az anyag molekuláris szinten már folyadékkristályként viselkedett (rendeződött), de ez a rendeződés olyan kisméretű vagy zavart volt, hogy a polarizációs mikroszkóp alatt nem állt össze a folyadékkristályokra jellemző, látványos, színes mintázattá (textúrává).

A módszertani fordulat kísérleti eredményei:

4.1. Szélesvonalú NMR-spektroszkópia

A kutató csoport, 1983-ban elsőként alkalmazta a szélesvonalú NMR-t a B-nor-származékok vizsgálatára [2].

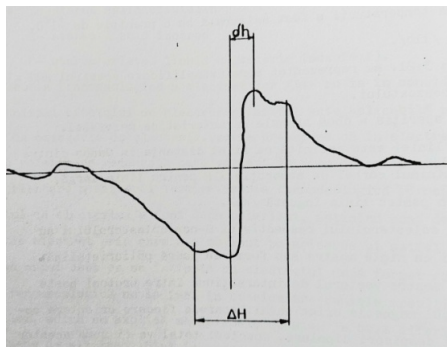
Kimutatták a molekuláris mozgás lassulását, a spin-spin relaxáció változását, a pretranzíciós orientációs rend kialakulását, és a B-nor szerkezet okozta mozgáskorlátozást. Az alkalmazott szilárdtest-NMR szemléletet tette lehetővé a B-nor folyadékkristályos szerkezet molekuláris dinamika és rendezettség vizsgálatát, amely által láthatóvá vált az, amit Wiegand 1949-ben nem láthatott.

Ezáltal *molekuláris szinten láthatóvá vált* a mezofázis, még akkor is, ha makroszkopikusan nem volt érzékelhető, látható a tipikus textúra. Vagyis a B-nor-származékok esetében a folyadékkristályos állapot (a

mezofázis) nem a klasszikus optikai textúrák formájában manifesztálódott, hanem egyfajta rejtett vagy mikrodoménos mezomorfizmusként létezett. A molekulaváz torzulása és az anomális viszkozitási viszonyok megátolták, hogy a lokális orientációs rend makroszkopikus méretű, a polarizációs mikroszkópia által detektálható koherens textúrákká álljon össze.

Az NMR spektrum értelmezése

A 4. ábrán látható spektrum egy szélesvonalú (wide-line) NMR felvétel első deriváltja, ez a görbe a folyadékkristály-fizika „ujjlenyomata”



4. ábra. Szélesvonalú (wide-line) NMR spektrum [7]

A „széles komponens” (ΔH), a grafikonon a szélső, laposabb rész, ez a steroid vázban (a molekula merev testében) lévő protonoktól származik. Mivel a minta folyadékkristályos fázisban van (+17 °C-on), a molekulák bár mozognak, de már egy irányba rendeződnek. A protonok közötti mágneses kölcsönhatások (dipól-dipól interakciók) nem átlagolódnak ki teljesen, ezért lesz a jel „széles”. Ez a széles jel a molekulák közötti dipól-dipól kölcsönhatás eredménye, amely csak akkor marad meg, ha a molekulák mozgása korlátozott (azaz folyadékkristályos vagy szilárd fázisban vannak).

A „keskeny komponens” (δh), a spektrum közepén lévő éles csúcs. Ez a molekula mozgékonyabb részeitől (például a végén lévő hosszú szénhidrogén-láncról vagy az észtercsoport végétől) származik, amelyek sokkal szabadabban mozognak, mint a merev váz.

A fázisátmenet detektálása: ahogy emelkedik a hőmérséklet, a széles komponens (ΔH) fokozatosan „eltűnik”, amint az anyag eléri az izotróp folyadékállapotot (a kaproátnál +36 °C-on), a molekulák minden irányban vadul forogni kezdenek. Ekkor a dipól-dipól kölcsönhatások kiátlagolódnak, és csak az éles, keskeny csúcs marad meg.

A benzoát esetében +17 °C-os a hőmérsékleten gyakran szobahőmérséklet alatt vagy annak határán mutatja a legérdekesebb tulajdonságokat.

A „tisza” B-nor-koleszterintből különféle észterek szintetizálása után, az NMR-rel végzett mérések bebizonyították, hogy a B-nor-származékok nem csupán elméletben, hanem a valóságban is rendezett fázist alkotnak.

A „kémiai kiindulópont” a koleszterin alapváz észterlánc nélkül volt, ez bár fizikailag hasonlít a származékaira (mint az NMR spektrum alakja is mutatja 4. ábra.), funkcionálisan mégsem folyadékkristály.

4.2. Precíziós dielektromos mérések

A B-nor-származékok fázisátmeneteihez *termoelektret viselkedés* is társul [3], amely azt jelenti, hogy tartós dielektromos polarizációval rendelkeznek. Ez a jelenség csak akkor jelenik meg, ha a molekulák orientációs rendezettsége megváltozik ez közvetett bizonyítéka a mezofázis létrejöttének. A termoelektret viselkedés arra a folyamatra utal, ahogyan az anyag megjegyzi és tartósan rögzíti az elektromos állapotot. A lehűlés során a dipólusok vagy a töltések befagynak a rácsszerkezetbe, így a feszültség megszüntetése után az anyag „elektromosan töltött” marad.

A dielektromos állandó (vagy relatív permittivitás, ϵ) mérése a folyadékkristály-fizika egyik legfontosabb mutatója, különösen akkor, ha a cél egy kijelző eszköz (display) megalkotása, ahogy azt a PhD dolgozat [7] címe is utal.

4.2.1. Dielektromos anizotrópia ($\Delta\epsilon$)

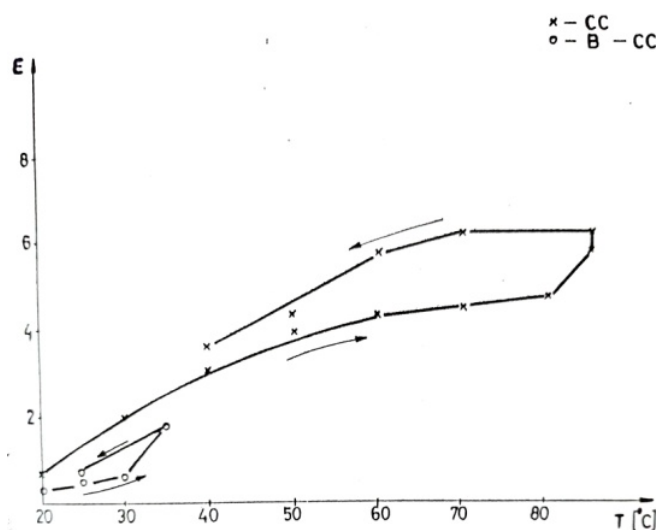
Egy folyadékkristályos kijelzőnél ez az egyik legfontosabb paraméter. A folyadékkristályok anizotróp anyagok, ami azt jelenti, hogy a dielektromos állandójuk értéke más a molekula hossz tengelyével párhuzamosan ($\epsilon_{||}$) és arra merőlegesen ($\epsilon_{\perp}$).

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$$

A mérések arra keresték a választ, hogy a B-nor származékok rendelkeznek-e akkora dielektromos anizotrópiával, hogy külső elektromos térrel „rángathatók”, azaz elfordíthatók legyenek, hiszen a kijelző működése ezen az elforduláson alapul. A dielektromos mérésekből következtetni lehetett a molekula eredő dipólus momentumára. [3] Ha ismert a $\Delta\epsilon$ értéke és a rugalmassági állandók, kiszámítható az a kritikus feszültség, amelynél a B-nor koleszterikus spirálja elkezd lebomlani vagy elfordul (ez a *Freedericksz-átmenet*).

Míg a szabad szemmel végzett mikroszkópos megfigyelés (textúra-analízis) néha bizonytalan lehet, a dielektromos állandó hőmérsékletfüggése ($\epsilon-T$ görbe) egyértelműen jelzi a fázisváltásokat (5. ábra). Amikor az anyag $+36\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on izotróp folyadékból koleszterikus fázisba (vagy fordítva) lép, a dielektromos állandó értéke hirtelen megváltozik ugrásszerű változás tapasztalható. Ez azért történik, mert a molekulák rendeződése miatt a dipólusmomentumok átlagos iránya is megváltozik.

A mérések azt igazolták, hogy hűtés közben a görbe máshol fut, mint melegítéskor (*hisztézis*). Ez az eredmény a bizonyítása annak, hogy a $+18\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on a koleszterikus fázis egy létező, de metastabil állapot, ami a *monotrópia létezésére utal*. B-nor dielektromos állandó változása koleszteril kaproát (CC) és B-nor koleszteril kaproát (B-CC) esetében [7]



5. ábra. $\epsilon-T$ görbe

Mivel a B-gyűrű öttagúra szűkült, ahogy már utaltunk is rá, a molekula alakja „megtört”, a mérések alapján, ez a geometriai torzulás módosítja a dipólusmomentum irányát. A kaproát vagy benzoát oldalláncai „korrigálták” a dielektromos tulajdonságokat úgy, hogy az anyag mégis „folyadékkristályos állapotot, rendet” mutasson, ezzel is cáfolva a Wiegand elméletet.

4.3. A kémiai szintézis szerepe

A kutatás alapját a B-nor-koleszterin-származékok előállítása jelentette mely nélkül a vizsgálatok nem valósulhattak volna meg, hiszen a B-nor-szteroidok előállítása egy több lépéses, alacsony hozamú és szerkezetileg érzékeny folyamat. A kémiai szintézisnek tehát nem pusztán az „anyagellátás” volt a célja, hanem ez a kutatás egyik legkritikusabb elemét képezte.

A kémiai szintézis alapvető fontosságú a folyadékkristályok kutatásában, mivel a folyadékkristályos tulajdonságok (mezomorf fázisok) kialakulása szorosan összefügg a molekulák geometriájával és kémiai szerkezetével. Ez a munka a korszak szerves kémiai csúcsteljesítményei közé tartozott, hiszen a B-nor-szteroidok előállítása egy több lépéses, szigorú sztereokémiai kontrollt igénylő, alacsony hozamú és szerkezetileg rendkívül érzékeny folyamat volt.

A hattagú B-gyűrű öttagúvá történő szűkítése során a molekulaváz nemcsak méretében, de térbeli konformációjában is megváltozott, ami folyamatos analitikai éberséget követelt meg a kutatóktól. A kémiai szerkezet apró módosításaival (pl. oldalláncok hosszának változtatása), pontosan beállítható az a hőmérsékleti tartomány, amelyben az anyag folyadékkristályos állapotban marad. [8]

Ez a precíziós szintetikus munka vált ugyanis az egyetlen olyan eszközzé, amellyel a kolozsvári kutatók közvetlenül és empirikusan tesztelheték, majd cáfolhatták meg a korabeli folyadékkristály-fizika uralkodó tézisét, a Wiegand-dogmát.

5. MIÉRT NEM OLVASHATUNK MA A B-NOR KOLESZTEROLOKRÓL?

A kutatások több ok miatt is háttérbe szorultak, ilyenek pld.:

- **Technológiai fókuszváltás:** Az LCD-ipar fejlődése során a hangsúly a cianobifenil (5CB) és hasonló lineáris mezogénekre helyeződött át, például a George William Gray (1926–2013), brit kémikus által fejlesztett anyagcsaládokra. 1962-ben publikálta a *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals* című könyvét. Ez a mű alapvető fontosságú volt a folyadékkristályok molekuláris szerkezetének és tulajdonságainak megértésében. A cianobifenil (5CB) stabilabbak és könnyebben szabályozhatók voltak kijelzőkben.

A gyakorlati alkalmazásokban (kijelzők, fénykapuk, okos-ablakok) a folyadékkristályokat elektromos mezővel (feszültséggel) kell vezérelni és a B-nor koleszteril észtereknek – bár kiváló termotrop (hőmérsékletre reagáló) folyadékkristályok voltak – rendkívül alacsony dielektromos anizotrópiával rendelkeznek. Ez azt jelenti, hogy nagyon nagy feszültségre van szükség a molekulák elektromos térbe történő beforgatásához, ami a hordozható elektronikai eszközöknél (órák, számológépek, és az akkori kijelzők) elfogadhatatlan volt.

- **Szintetizálási nehézség:** A szteroidvázis nor-származékok előállítása bonyolultabb és kevésbé skálázható volt. Ami azt jelentette, hogy ami a laboratóriumban, pár grammos lombokban még működő kémiai reakció volt, már nagyobb reaktorokban nem volt kivitelezhető. A szintézis e jellege - az alacsony hozam, a bonyolult reakció utak és a magas költségek, előrevetítette az anyag sorsát is a későbbi technológiai versenyben.

Miközben a kísérleti fizikában áttörést hozott, a tömeggyártásra optimalizált ipar számára a B-nor-származékok gazdaságilag és technológiailag hátrányba kerültek a későbbi, egyszerűbb felépítésű szintetikus nem-szteroid alternatívákkal (például a cian-bifenilekkel) szemben.

A kívánt származékok előállítása több egymást követő lépésből áll, minden egyes lépés csökkenti a hozamot és növeli az előállítási időt. Az 1970-es és 1980-as években a folyadékkristály-kutatás még nagyon erősen támaszkodott a természetes koleszterin-származékokra, mert ezek voltak az elsőként ismert, könnyen hozzáférhető királis (csavart) mezogének. Az 1980-as évek végére és az 1990-es évekre azonban a fizikusok és vegyészek rájöttek, hogy a szteroidvázis (koleszterines) anyagoknak van néhány alapvető technológiai hátrányuk:

- **a kémiai instabilitás** azaz idővel (oxigén, UV-fény vagy hő hatására) hajlamosak a degradációra, besárgulnak, elveszítik a reflexiós képességüket.

- **szűk alkalmazási terület:** a koleszterikus szteroidok inkább speciális optikai indikátorokban és hőérzékeny fóliákban voltak érdekesek, de nem váltak általános kijelző-alapanyaggá. A koleszteril észterek (így a B-nor változatok is) egyetlen helyen maradhattak volna meg a gyakorlatban: a hőmérsékletre színváltó fóliákban (lázmérő csíkok, orvosi termográfia)

- **tudományos divat és finanszírozás:** A kutatási prioritások eltolódtak a könnyebben hangolható, nagyobb ipari potenciállal bíró rendszerek felé.

6. ZÁRÓ GONDOLATOK

A B-nor koleszteril észterek az 1980-as évek anyagtudományának egy rendkívül izgalmas „oldalágát” jelentették. Bizonyítást nyert, hogy a szteroidváz geometriai torzítása mellett is megmaradhat a folyadékkristályos jelleg.

A gyakorlati alkalmazásukat azonban nem az gátolta meg, hogy nem működtek volna, hanem az, hogy mire a technológia éretté vált volna az alkalmazásukra, a szintetikus, nem-szteroid alapú folyadékkristálykeverékek minden téren (sebesség, stabilitás, ár, vezérelhetőség) messze túlszárnyalták őket.

A B-nor koleszterolokra mint egy tudománytörténeti tanmesére tekinthetünk. A B-nor koleszterol története azt mutatja, hogy:

- a tudományos igazság módszerfüggő,
- a technológiai fejlődés láthatóvá teheti a rejtettet,
- a láthatóság gyakran fontosabb, mint az igazság,
- a dogmák túlélhetik a korrekciót,
- a tudományos felejtés nem hiba, hanem rendszerjelenség.

A tanulmányban leírtak úgy tekinthetők, mint egy tudománytörténeti kuriózum, és csak a kolozsvári kutatók Wiegand dogmájának cáfolataként jelent meg és ma már csak mint tudománytörténeti érdekességgént, mint a B-nor-koleszterol egy elfeledett korrekciójára – *amikor a technológia felülírja a dogmát* – emlékezhetünk.

A történet tragikuma vagy inkább az anyagtudomány pragmatizmusa, hogy miközben a kolozsvári iskola sikeresen korrigálta az elméletet, a hátuk mögött a globális technológiai ipar (az LCD- és optikai forradalom) irányt váltott.

A B-nor koleszteril észterek gyakorlati alkalmazását egy sokkal hatékonyabb technológiai megoldás söpörte el. Ahelyett, hogy magát a folyadékkristály-mátrixot építették volna fel nehezen módosítható szteroidokból (mint a koleszterin vagy a B-nor koleszterin), az ipar irányt váltott. Létrehoztak rendkívül stabil, akirális (nem csavart) folyadékkristályokat (például a *cián-bifenileket*, mint az 5CB).

A leírtak, úgy is tekinthetők, mint az a *tudományfilozófia és a technológiatörténet egy szép esettanulmánya*, amely tökéletesen példázza, hogyan dőlnek meg elméleti dogmák a laboratóriumokban, és hogyan hagyja el aztán az egészet a gyakorlati ipar egy teljesen más utat járva.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Christian Wiegand, Sterische Hinderung bei flüssigen Kristallen, *Z. Naturforsch.* 4b, 249
- [2] Al.Nicula, S. Selinger, M. Bogdan, M. Todica: *NMR Study of the Phase Transition in Some Derivatives of Cholesterol and B-Nor Cholesterol*, MC&LC, Vol. 100, 49–55
- [3] S. Selinger, I. Cuculescu, R. Schwartz: *Phase Transitions in Cholesterol and B-Nor Cholesterol Derivatives – Phase Transitions* 3.214 (1983)
- [4] *J. Mol. Sci.* 2024, 25(22), 11913; <https://doi.org/10.3390/ijms252211913> (Utolsó letöltés: 2026.05.10).
- [5] <https://en.wikipedia.org/wiki/Norsteroid> (Utolsó letöltés: 2026.05.10).
- [6] Selinger Sándor, Schwartz Róbert: *A folyadékkristályok*, Tudományos és Enciklopédiai Könyvkiadó, Bukarest, 1983
- [7] Selinger Sándor, *Dispozitiv de afisare cu cristale lichide*, Teza de doctorat (1984 – Cluj-Napoca)
- [8] R. Schwartz, A. Juhász, S. Selinger, *Rev. de chimie.* 31.1136 (1980)
- [9] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Structural_formula_of_cholesterol.svg (Utolsó letöltés: 2026.05.10).