

Vol. 17. No. 6. 1969

OLYASÓTERMI FELDÁNY



1970. 7. 20. 3-

KFKI

KÖZLEMÉNYEK

ВЫПУСКИ ЦЕНТРАЛЬНОГО ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

REPORTS OF THE CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS

Szerkeszti: Ádám András
Редактор: А.Адам
Editor: A. Ádam

MTA KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZET KÖNYVTÁR- ÉS KIADÓI OSZTÁLYA
БИБЛИОТЕКА И ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ОТДЕЛ
ЦЕНТРАЛЬНОГО ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЕНГЕРСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES
CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS LIBRARY AND DOCUMENTATION DEPARTMENT
BUDAPEST, 114. POB 49.

Technikai szerkesztő: Nagy Imréné
Megjelent: 1969. dec. 5.

Példányszám: 320
Rotaszám: 4787

A kiadásért felelős: Jánossy Lajos

Megjelenik: kéthavonta
Előfizethető a 173.144-52. MNB bevételi számlán
Előfizetési díj: egyes szám 5,-Ft, egy évre: 30,-Ft /6 szám/

Vol. 17. No. 6. 1969.

T A R T A L O M

	<u>Oldal</u>
1. Jánossy Lajos és Werner Antal: A Riemann-Christoffel tenzor kovariáns deriváltja	3
2. Hegyháti Magdolna és Farkas Mariann: Az acetilcholin hidrolizisének vizsgálata extended Hückel módszerrel I.	11
3. Farkas Mariann és Hegyháti Magdolna: Az acetilcholin hidrolizisének vizsgálata extended Hückel módszerrel II.	23
4. Hegyháti Magdolna: Az acetilcholin hidrolizisének charge-transfer mechanizmusa	29
5. Berecz György: A nedvességtartalom hatásának vizsgálata az átütési feszültségre	51
6. Erő Jánosné és Hegyháti Magdolna: Alkil-pikril-hidrazil-származékok vizsgálata ESR módszerrel	61
7. Hegyháti Magdolna: Néhány információs megjegyzés az ICT 1906 kapacitásának kihasználásáról a QPCE 64-el kapcsolatban	73

Р Е З Ю М Е

1. Ковариантная производная тензора Римана-Кристоффеля

Л. Яноши, А. Вернер

В статье сообщается вычисление ковариантной производной тензора Римана-Кристоффеля при помощи формализма, введенного в предыдущей работе [1].

2. Изучение гидролиза ацетилхолина усовершенствованным методом Хюккеля

I. Рассмотрение принципа диположительного расщепления связи по Пюльману.
М. М. Хедьхати и М. Фаркаш

Изучением механизма гидролиза ацетилхолина методом Хюккеля (I) мы пытались выявить, в какой мере действителен принцип диположительного расщепления по Пюльману (2.a). Так как при гидролизе ацетилхолина расщепляется σ -связь, рассмотрели, как модифицируются при учете π -электронов результаты Пюльмана, полученные при учете только π -электронного приближения.

По нашим расчетам по усовершенствованному методу Хюккеля распределение π -электронов и π -электронный порядок связи качественно совпадают со значениями, опубликованными Пюльманом (2.b), однако распределение зарядов при учете всех валентных электронов и порядок связи сильно изменились. Из коренного изменения критических с точки зрения гидролиза параметров следует, что принцип диположительного расщепления связи по Пюльману теряет применимость в случае ацетилхолина так как диположительной связи не образуется.

3. Изучение гидролиза ацетилхолина усовершенствованным методом Хюккеля

II. Переходный комплекс ацетил-холинэстераза.

М. Фаркаш и М.М. Хедьхати

В нашем предыдущем сообщении было показано, что у ацетилхолина не обра-

зается диноложительной эфирной связи и принцип диноложительного расщепления связи по Пюльману становится неприменимым. В настоящей работе сообщаются расчеты возможной модели гидролиза, учитывающей присутствие энзима холинэстеразы, катализирующей гидролиз. По нашим расчетам ацетилхолин в основном состоянии не гидролизуется даже в присутствии энзима. Гидролитический распад эфира в присутствии энзима происходит при поглощении энергии, переводящей его в первое возбужденное состояние. Таким образом следствием поглощения ацетилхолином энергии, соответствующей первому возбужденному уровню, является гидролиз.

4. Механизм гидролиза с переносом заряда

М.М. Хедьхати

Наши предыдущие расчеты (I,2) показали, что гидролитический распад ацетилхолина в присутствии энзима холинэстеразы, катализирующей гидролиз с поглощением энергии, соответствующей первому электронно-возбужденному уровню, в отличие от общепринятого механизма происходит с расщеплением алкильной группы.

В настоящей работе изучением электронных структур карбонильной кислоты, спирта, уксусной кислоты, холина, ацетилхолина и комплекса ацетилхолин-холинэстераза попытались приобрести более подробные, чем в предыдущих феноменологических описаниях (I, 2) информации о механизме гидролитического распада.

Детальный анализ электронных структур показал, что ацетилхолин образуется из уксусной кислоты и холина с расщеплением ОН группы спирта. После образования ацетилхолина внутри эфира между изолированными группами π -электронного акцентора и σ -электронного донора существует внутримолекулярное взаимодействие с переносом заряда. Первое возбужденное состояние ацетилхолина стабилизируется взаимодействием ПЗ. После возникновения комплекса ацетил-холинэстераза при поглощении энергии, соответствующей первому электронно-возбужденному уровню, ацетилхолин гидролитически распадается, так как электронно-донорная группа энзима, взаимодействующая с карбоксильным углеродом, играющем роль в процессе переноса заряда, препятствует образованию ПЗ, стабилизирующего первое возбужденное состояние ацетилхолина. Распад ацетилхолина происходит алкильным расщеплением, поскольку молекула "помнит", из каких частей она образовалась.

5. Исследование влияния влагосодержания на пробивное напряжение

Д. Берез

Было исследовано пробивное напряжение в газе с различными абсолютными влажностями и давлениями при различных геометрических расположениях.

Исследования были распространены и на генератор Ван-де-Графа EG - 2. Было определено влагосодержание изоляционного газа, требуемое для действия ускорителя.

6. Изучение алкилзамещенных соединений пикрилгидразида методом ЭПР

Эрене и М. Хедьхати

Экспериментально изучались спектры ЭПР алкилзамещенных дифенилпикрилгидразидов и синтезом спектров были определены точные значения констант расщепления. Из температурной зависимости спектра этилпроизводного были определены активационная энергия ограниченной осцилляции метиленовой группы и равновесный угол связи, которые оказались 910 кал/мол и 103° соответственно. Теоретические расчеты по методам Хюккеля Маклахлана и Левдина выявили инверсию спиновой плотности на двух ядрах азота.

7. Некоторые информационные замечания об использовании объема памяти вычислительной машины ICT I905 в связи с QСRE 64

М.М. Хедьхати

S u m m a r i e s

1. The Covariant Derivative of the Riemann-Christoffel Tensor

L. Jánosy and A. Werner

The covariant derivative of the Riemann-Christoffel tensor is evaluated in terms of the formalism introduced in an earlier paper [1].

2. Investigation of the Hydrolysis of Acetylcholine by Extended Hückel Method

I. Discussion of the Pullman's Dipositive Ester Bond Fission Mechanism

M.-M. Hegyháti and M. Farkas

The hydrolysis of acetylcholine /ACh/ was studied in order to see how the principle of dipositive acyl ester bond fission, proposed by Pullman on the basis of pi-electron approximation, would be influenced by taking into account the sigma electrons, too.

The extended Hückel-type calculations show that the all valence electrons charge density undergoes a fundamental change on the atom critical for hydrolysis, that is, the dipositive ester bond can form neither in the ground state nor in the first excited state.

3. Investigation of the Hydrolysis of Acetylcholine by Extended Hückel Method

II. The Acetylcholine-Cholinesterase Dissociable Complex

M. Farkas and M.-M. Hegyháti

The ground state values of the acetylcholine-cholinesterase transitional complex /EACH/ calculated by the extended Hückel-method indicate that no dipositive ester bond will form in the presence of the electron-donor hydroxyl group of the enzyme. In the first excited state of the EACH the ester bond strength between the acyl oxygen and the choline carbon drops from 0.435 to -0.043 leading to the breakdown of this ester bond, that is, to alkyl fission.

4. Charge Transfer Model for the Hydrolysis of Acetylcholine

M.-M. Hegyháti

It is shown by extended Hückel-type calculations that in the acetylcholine molecule /ACh/ there is an intramolecular charge-transfer /CT/ interaction between acetate and the choline island groups. The carboxyl carbon $2p_z$ atomic orbital and the choline aliphatic carbons play the key roles in the CT -transition, the acetate-group and the choline part being pi-electron acceptor and sigma-electron donor island groups, respectively. In the acetylcholine-cholinesterase dissociable complex /EACh/ this CT -transition is inhibited by the electron-donor oxygen of a hydroxyl group of the enzyme because of its connection with the carboxyl carbon atom.

It is thought that in the activity of the nervous system the acetylcholine can act as a digital element owing to its island groups.

5. Effect of the Moisture Content on the Breakdown Voltage

Gy. Berecz

The breakdown due to electrical discharge was studied as a function of the absolute moisture content and the pressure of gas for different geometries. In the case of the EG-2 type Van de Graaff generator the optimum moisture content of the insulator gas for the operation of the accelerator was determined in this way.

6. ESR Investigations of Alkyl-substituted DPPH Derivatives

M. Gécs-Erő and M.-M. Hegyháti

The alkyl-substituted compounds of DPPH were investigated by ESR methods. Accurate values of the splitting constants were determined by stimulating the experimental spectra. The activation energy of the hindered oscillation of the methylene group, as evaluated from the temperature dependence of the ethyl derivative, was found to be 910 cal/mol with a direction angle of 103° . Theoretical investigations, using the Hückel, McLachlan and Löwdin method show an inversion in the spin density ratio at the two nitrogen nuclei.

7. On the Efficient Utilization of ICT 1905 Computer in Connection with OPCE 64

M.-M. Hegyháti

A RIEMANN-CHRISTOFFEL TENZOR KOVARIÁNS DERIVÁLTJA

Írta: Jánossy Lajos és Werner Antal

Összefoglalás

Megadjuk a Riemann-Christoffel tenzor kovariáns deriváltjának számítását egy korábbi dolgozatban [1] bevezetett formalizmus segítségével.

Egy korábbi cikkben [1] egy matematikai formalizmust adtunk meg, amelynek segítségével a relativitáselméleti problémák során felmerülő egyenletek az indexek kiírása nélkül tárgyalhatók. Az említett cikkben a Riemann-Christoffel tenzor kovariáns deriváltja nem lett explicit alakban felírva. Ebben a dolgozatban ezen kovariáns derivált kiszámításának példáján keresztül kívánjuk megmutatni, hogy egy adott esetben miképpen kell a bevezetett formalizmust alkalmazni. A számítások során a fentemlített cikk eredményeit használjuk fel és a rövidség kedvéért a benne szereplő összefüggésekre csak röviden utalunk.

A riemann-Christoffel tenzort a szóbanforgó cikkben a következő alakban kaptuk meg:

$$\underline{\underline{R}}^{(4)} = \frac{1}{2} \pi_4 \left(\underline{\underline{g}} + \underline{\underline{C}} \cdot \underline{\underline{C}} \right)^{(3)}, \quad (1)$$

ahol

$$\pi_4 = \left(1 - c_4^{-1} + c_4^{-2} - c_4^{-3} \right)$$

és c az indexeket ciklikusan permutáló operátor. Megmutattuk, hogy egy tetszőleges $\underline{\underline{A}}^{(k)}$ tenzor kovariáns deriváltját az alábbi módon számíthatjuk ki:

$$\text{Grad } \underline{\underline{A}}^{(k)} = \underline{\underline{A}}^{(k)} \circ \underline{\underline{\square}} - \sum_{j=1}^k c_k^{-j} \left\{ \left(c_k^j \underline{\underline{A}} \right)^{(k)} \cdot \underline{\underline{C}} \right\}^{(3)}, \quad (2)$$

ahol $\underline{\underline{C}}^{(3)} = \frac{1}{2} \pi_3 \underline{\underline{g}}^{(3)}$ a Christoffel-féle szimbolum, és $\pi_3 = \left(1 - c_3^{-1} + c_3^{-2} \right)$. Ha a Grad operátort a Riemann-Christoffel tenzorra alkalmazzuk a következő kifejezést kapjuk:

$$\text{Grad } \underline{R}^{(4)} = \left\{ \frac{1}{2} \pi_4 \left(\underline{g}^{(4)} + \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{C}^{(3)} \right) \right\} \circ \underline{\square}^+ - \sum_{j=1}^4 c_4^{-j} \left[\left\{ c_4^j \frac{1}{2} \pi_4 \left(\underline{g}^{(4)} + \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{C}^{(3)} \right) \right\} \cdot \underline{C}^{(3)} \right]. \quad (3)$$

Célunk az, hogy a fenti kifejezést könnyen áttekinthető alakra hozzuk. Az első tagra alkalmazott $\underline{\square}^+$ parciális derivált az ötödik indexet adja, így mivel π_4 csak az első négy indexet permutálja e két operátor felcserélhető. Az összegben négy tag szerepel, ezek c_4 különböző hatványai miatt látszólag különbözőek, de mivel $c_4 \pi_4 = -\pi_4$ a $\left[\left\{ \pi_4 \left(\underline{g}^{(4)} + \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{C}^{(3)} \right) \right\} \cdot \underline{C}^{(3)} \right]$ kifejezés a négy tagból kiemelhető. Az átalakítások után (3) helyett azt írhatjuk, hogy

$$\text{Grad } \underline{R}^{(4)} = \frac{1}{2} \pi_4 \left\{ \left(\underline{g}^{(4)} + \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{C}^{(3)} \right) \circ \underline{\square}^+ - \left[\pi_4 \left(\underline{g}^{(4)} + \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{C}^{(3)} \right) \right] \cdot \underline{C}^{(3)} \right\}. \quad (4)$$

Először a parciális deriválást tartalmazó taggal foglalkozunk. A $\underline{C}^{(3)}$ és $\underline{C}^{(3)}$ mennyiség invariáns szorzatának deriváltja a korábbi cikk alapján a következőképpen írható fel:

$$\left(\underline{C}^{(3)} \cdot \underline{C}^{(3)} \right) \circ \underline{\square}^+ = \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{C}^{(4)} + c_5 \left\{ \left[c_4^{-1} \left(\underline{C}^{(3)} \circ \underline{\square}^+ - \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{g} \right) \right] \cdot \underline{C}^{(3)} \right\}, \quad (5)$$

ahol $\underline{C}^{(4)} = \underline{C}^{(3)} \circ \underline{\square}^+$.

Alakítsuk át (5) jobb oldalán álló második tagot. Tetszőleges $\underline{A}^{(k+1)}$ és $\underline{B}^{(l+1)}$ mennyiség esetén az alábbi szabály érvényes: /lásd [1], (1) /

$$\underline{A}^{(k+1)} \cdot \underline{B}^{(l+1)} = c_{k+l}^l \left(\underline{B}^{(l+1)} \cdot \underline{A}^{(k+1)} \right). \quad (6)$$

(6) segítségével pedig a következőt kapjuk:

$$c_5 \left\{ \left[c_4^{-1} \left(\underline{C}^{(3)} \circ \underline{\square}^+ \right) \right] \cdot \underline{C}^{(3)} \right\} = c_5 \left\{ \left[c_4^2 c_3 \underline{C}^{(4)} \right] \cdot \underline{C}^{(3)} \right\} = c_5^3 \left\{ \underline{C}^{(3)} \cdot c_4^2 c_3 \underline{C}^{(4)} \right\}.$$

$\underline{C}^{(4)}$ a második és a harmadik indexben szimmetrikus, így $c_4^2 c_3 \underline{C}^{(4)} = \underline{C}^{(3)} \underline{C}^{(4)}$
 $= (13)(24)(123)(23) \underline{C}^{(4)} = (24) \underline{C}^{(4)}$. Könnyen belátható, hogy $\underline{C}^{(3)} \cdot (24) \underline{C}^{(4)} = (35) \underline{C}^{(3)} \underline{C}^{(4)}$ továbbá $\underline{C}^{(3)} \cdot \underline{C}^{(4)} = (34) \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{C}^{(4)}$. Mivel $(14253)(35)(34) = (13)(24)$ végülis a

$$c_5 \left\{ \left[c_4^{-1} \left(\underline{C}^{(3)} \circ \underline{\square}^+ \right) \right] \cdot \underline{C}^{(3)} \right\} = (13)(24) \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{C}^{(4)} \quad (7)$$

eredményre jutunk.

Az (5) kifejezés jobb oldalán álló második tag két részre bontható tekintve, hogy $\underline{g} = (1 + c_3^{-1}) \underline{C}^{(3)}$

$$c_5 \left\{ \left[c_4^{-1} \left(\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{q} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right) \right] \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right\} = c_5 \left\{ \left[c_4^{-1} \left(\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right) \right] \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right\} + c_5 \left\{ \left[c_4^{-1} \left(\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \left[c_3^{-1} \left(\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right) \right] \right) \right] \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right\} \quad (8)$$

Mivel $\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} = (12)(34) \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix}$ és $(4321)(12)(34) = (13)$ valamint $\left[(13) \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right] \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} = (13) \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix}$ a (8) kifejezés első tagja az $(12345)(13) \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix}$ alakra hozható. Felhasználva, hogy $\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} = (12)(45) \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix}$ és $(12345)(13)(12)(45) = (35)$ így (8) jobb oldalán álló első tag helyett azt is írhatjuk, hogy $(35) \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix}$.

A (8) kifejezés jobb oldalán álló második tagban szereplő $\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \left[c_3^{-1} \left(\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right) \right]$ mennyiséget (6) segítségével $c_4^2 \left(\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right)$ alakra változtathatjuk. Definíció szerint $c_4 \left(\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right) = \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix}$ és így a (6) formulát újra felhasználva azt írhatjuk, hogy

$$c_5 \left\{ \left[c_4^{-1} \left(\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \left[c_3^{-1} \left(\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right) \right] \right) \right] \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right\} = c_5^3 \left(\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right) \quad (9)$$

Használjuk fel, hogy $\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} = (45) \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix}$ továbbá $(45) = (34)(45)(35)$ és $c_5^3 = (14253)$. Így $(14253)(34)(45)(35) = (13)(24)(35)$ miatt (9) helyett az is írható, hogy $(13)(24)(35) \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix}$.

Összefoglalva eddigi eredményeinket

$$\left(\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right) \circ \overset{+}{\square} = \left(1 + (13)(24) \right) \left(\begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} - (35) \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right) \quad (4)$$

Könnyen belátható, hogy a fenti kifejezés szimmetriája megegyezik $\overset{+}{\square}$ szimmetriájával. Ilyen esetben π_4 helyett az $(1-(13))(1-(24))$ operátort is használhatjuk. Ezzel (4)-ben a deriváltat tartalmazó tag a következő alakra hozható:

$$\frac{1}{2} \pi_4 \left\{ \left(\begin{smallmatrix} \tilde{q} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right) \circ \overset{+}{\square} \right\} = \frac{1}{2} (1-(13))(1-(24)) \left\{ \begin{smallmatrix} \tilde{q} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} + 2 \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} - 2(35) \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right\}, \quad (10)$$

ahol $\begin{smallmatrix} \tilde{q} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} = \begin{smallmatrix} \tilde{q} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \circ \overset{+}{\square}$.

A következőkben alakítsuk át a (4) kifejezés jobb oldalán álló

$$\pi_4 \left\{ \left(\pi_4 \begin{smallmatrix} \tilde{q} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right) \cdot \begin{smallmatrix} \tilde{c} \\ \underline{c} \end{smallmatrix} \right\} \quad (11)$$

mennyiséget. A fentebb említett ok miatt $\pi_4 \overset{(4)}{\underline{g}} = (1 - (13))(1 - (24)) \overset{(4)}{\underline{g}}$ ezért (11) két részre osztható:

$$\pi_4 \left\{ \left(\pi_4 \overset{(4)}{\underline{g}} \right) \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \right\} = \pi_4 (1 - (13)) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} - \pi_4 (1 - (13)) \left\{ \left[(24) \overset{(4)}{\underline{g}} \right] \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \right\} . \quad (12)$$

A definíció szerint $\pi_4 = (1 - (4321) + (13)(24) - (1234))$ így (12) jobb oldalán álló első tag a következőképpen alakul:

$$\pi_4 (1 - (13)) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}} = \left\{ (1 - (13)) - (4321)(1 - (13)) + (13)(24)(1 - (13)) - (1234)(1 - (13)) \right\} \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}} . \quad (13)$$

A fenti { } zárójelben lévő permutációs operátorok egyszerűbb alakra ugy hozhatók, ha felhasználjuk a $\overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} = (12) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}}$ szimmetriát. A számítások az alábbiak:

$$(4321) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}} = (4321)(34)(12)(34) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}} = (13)(34) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}}$$

$$(4321)(13) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}} = (4321)(13)(34)(12)(34) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}} = (13)(24)(34) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}}$$

$$(1234) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}} = (1234)(34)(12)(34) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}} = (24)(34) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}}$$

$$(1234)(13) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}} = (1234)(13)(34)(12)(34) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}} = (34) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}} .$$

Fentiek alapján (13) helyett a következőt is írhatjuk:

$$\pi_4 (1 - (13)) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}} = (1 - (13)) (1 - (24)) (1 + (34)) \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}} . \quad (14)$$

Hozzuk egyszerűbb alakra (12) jobb oldalán álló második tagot. Mivel $(24) = (1234)(12)(34)$, így $(24) \overset{(4)}{\underline{g}} = \overset{(4)}{\underline{g}}$, ilymódon tehát

$$\pi_4 (1 - (13)) \left\{ \left[(24) \overset{(4)}{\underline{g}} \right] \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \right\} = \left\{ (1 - (13)) - (4321)(1 - (13)) + \right. \\ \left. + (13)(24)(1 - (13)) - (1234)(1 - (13)) \right\} \overset{(4)(3)}{\underline{g} \cdot \underline{C}} . \quad (15)$$

Felhasználva a $\overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} = (23) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}}$ szimmetriát a (15)-ben szereplő permutációs operátorokat (13) mintájára szintén egyszerűbb alakra hozhatjuk:

$$(4321) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} = (4321)(14)(23)(14) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} = (24)(14) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}}$$

$$(4321)(13) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} = (4321)(13)(14)(23)(14) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} = (14) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}}$$

$$(1234) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} = (1234)(14)(23)(14) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} = (13)(14) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}}$$

$$(1234)(13) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} = (1234)(13)(14)(23)(14) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} = (13)(24)(14) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}},$$

Ezek alapján (15) helyett a következőt is írhatjuk:

$$\pi_4(1 - (13)) \left\{ \left[(24) \overset{(4)}{\underline{g}} \right] \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \right\} = (1 - (13))(1 - (24))(1 + (14)) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \quad (16)$$

(14) és (16) segítségével (11) helyett azt is írhatjuk, hogy

$$\pi_4 \left\{ \left(\pi_4 \overset{(4)}{\underline{g}} \right) \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \right\} = (1 - (13))(1 - (24)) \left\{ (1 + (34)) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} - (1 + (14)) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \right\}. \quad (17)$$

Hátra van még (4) jobb oldalán álló

$$\pi_4 \left\{ \left[\pi_4 \left(\overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \right) \right] \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \right\} \quad (18)$$

mennyiség. (11) kiszámításánál csak azt használtuk fel, hogy $\overset{(4)}{\underline{g}}$ (12) és (34) szimmetriával rendelkezik. Ugyanez áll fenn $\overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}}$ esetében is, így az előző eredmények alapján (17) segítségével (18) helyett a következő kifejezést kapjuk:

$$\pi_4 \left\{ \left[\pi_4 \left(\overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \right) \right] \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \right\} = (1 - (13))(1 - (24)) \left\{ (1 + (34)) \overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} - (1 + (14)) \overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \right\}. \quad (19)$$

Definíció szerint $\overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} = \left[(1234) \overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \right] \cdot \overset{(3)}{\underline{C}}$. Mivel $\overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} = (14)(23) \overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}}$ továbbá $(1234) = (13)(14)(23)$ és $(14)(13) \equiv (13)(34)$ így (19) helyett a következő kifejezés is felírható

$$\pi_4 \left\{ \left[\pi_4 \left(\overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \right) \right] \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \right\} = (1 - (13))(1 - (24))(1 + (34)) \overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}}. \quad (20)$$

(10), (17) és (20) eredményei alapján (4)-re a következő kifejezést kapjuk:

$$\text{Grad } \overset{(4)}{\underline{R}} = \frac{1}{2} (1 - (13))(1 - (24)) \left\{ \overset{(6)}{\underline{g}} + 2 \overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(4)}{\underline{g}} + (1 + (14)) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} - (1 + (34)) \overset{(4)}{\underline{g}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} - 2(1 + (34) + (35)) \overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \cdot \overset{(3)}{\underline{C}} \right\}. \quad (21)$$

Felhasználva, hogy $\underline{C}^{(4)} = \frac{1}{2} \pi_3 \underline{q}^{(4)}$ a (21)-ben kapott eredmény tovább egyszerűsíthető. A $2 \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{C}^{(4)}$ tag a következőképpen alakítható át:

$$2 \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{C}^{(4)} = \underline{C}^{(3)} \cdot (\pi_3 \underline{q}^{(4)}) = \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{q}^{(4)} - \underline{C}^{(3)} \cdot (c_3^{-1} \underline{q}^{(4)}) + \underline{C}^{(3)} \cdot (c_3 \underline{q}^{(4)}) \quad (22)$$

(22) jobb oldalán álló második tagot (6) segítségével az alábbi alakra hozhatjuk:

$$\underline{C}^{(3)} \cdot (c_3^{-1} \underline{q}^{(4)}) = c_5^3 \left\{ (c_4 c_3^{-1} \underline{q}^{(4)}) \cdot \underline{C}^{(3)} \right\}$$

Mivel $c_4 c_3^{-1} = (1234)(321) = (34)$ továbbá $\underline{q}^{(4)}$ a harmadik és negyedik indexben szimmetrikus és $c_5^3 = (14253) \equiv (13)(24)(35)(45)$ azt is írhatjuk hogy

$$\underline{C}^{(3)} \cdot (c_3^{-1} \underline{q}^{(4)}) = (13)(24)(35)(45) \underline{q}^{(4)} \cdot \underline{C}^{(3)} = (13)(24)(35) \underline{q}^{(4)} \cdot \underline{C}^{(3)} \quad (23)$$

(22) jobb oldalán szereplő harmadik tag annak alapján, hogy $\underline{q}^{(4)} = (12) \underline{q}^{(4)}$ a következőképpen alakítható át:

$$\underline{C}^{(3)} \cdot (c_3 \underline{q}^{(4)}) = \underline{C}^{(3)} \cdot ((123)(12) \underline{q}^{(4)}) = \underline{C}^{(3)} \cdot (23) \underline{q}^{(4)} = (34) \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{q}^{(4)} \quad (24)$$

A (21) { } zárójelébe tagként írjunk nullát a következő formában

$$(35) \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{q}^{(4)} - (35) \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{q}^{(4)}, \quad (25)$$

hogy ilymódon az $(1 + (34) + (35))$ operátor kiemelhető legyen.

Vegyük az $(1 + (14)) \underline{q}^{(4)} \cdot \underline{C}^{(3)}$ kifejezéshez a (25)-ben szereplő $-(35) \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{q}^{(4)}$ tagot és alakítsuk át az alábbiak szerint

$$(14) \underline{q}^{(4)} \cdot \underline{C}^{(3)} = (14)(13)(13) \underline{q}^{(4)} \cdot \underline{C}^{(3)} = (13)(34)(13) \underline{q}^{(4)} \cdot \underline{C}^{(3)} \quad (26)$$

ahol felhasználtuk, hogy $(14)(13) \equiv (13)(34)$. Továbbá (6) segítségével a következőt kapjuk:

$$(35) \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{q}^{(4)} = (35) c_5^3 \underline{q}^{(4)} \cdot \underline{C}^{(3)} = (35)(13)(24)(35)(45) \underline{q}^{(4)} \cdot \underline{C}^{(3)}$$

Mivel $(35)(13) = (13)(35)$ és $(15)(24)(35) = (24)(35)(13)$ azt írhatjuk hogy

$$(35) \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{q}^{(4)} = (13)(24)(35)(13) \underline{q}^{(4)} \cdot \underline{C}^{(3)} \quad (27)$$

Összefoglalva (22)-(27) eredményeit (21)-re a következő kifejezést kapjuk:

$$\text{Grad } \underline{R}^{(4)} = \frac{1}{2} (1 - (13))(1 - (24)) \underline{Y}^{(5)}, \quad (28)$$

ahol

$$\underline{Y}^{(5)} = (1 + (34) + (35)) \left\{ \frac{1}{3} \underline{q}^{(5)} + \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{q}^{(4)} - (13) \underline{q}^{(4)} \cdot \underline{C}^{(3)} - \underline{q}^{(4)} \cdot \underline{C}^{(3)} - 2\underline{C}^{(3)} \cdot \underline{C}^{(3)} \cdot \underline{C}^{(3)} \right\}. \quad (29)$$

Könnyen belátható, hogy $\underline{Y}^{(5)}$ szimmetriája - mint már előző cikkünkben említettük - megegyezik $\underline{q}^{(5)}$ szimmetriájával.

I r o d a l o m

- [1] Jánossy, L. and Werner, A.: Acta Phys. Hung. 26, 353-369 /1969/

Érkezett: 1969. nov. 5.

KFKI Közl., 17.évf. 6.szám, 1969.

AZ ACETILCHOLIN HIDROLIZISÉNEK VIZSGÁLATA EXTENDED HÜCKEL MÓDSZERREL

I. A Pullman -féle dipozitív kötéshasadási elv tárgyalása

Irta: Hegyháti Magdolna és Farkas Mariann

Összefoglalás

Az acetilcholin hidrolizisének mechanizmusát vizsgálva választ kívántunk kapni arra a kérdésre, hogy a szigma-elektronok figyelembe vétele hogyan befolyásolja a Pullman által pi-elektron közelítés alapján kimondott dipozitív kötéshasadási elvet.

Extended Hückel módszerrel végzett számolásaink szerint az összes vegyértékelektron figyelembe vétele döntő módon megváltoztatja a hidrolizis szempontjából kritikus értékeket, így a Pullman-féle dipozitív kötéshasadási elv ebben az esetben érvényét veszti.

1. Bevezetés

Az acetilcholin hidrolizisének mechanizmusát extended Hückel közelítésben vizsgálva [1] mindenekelőtt arra a kérdésre kívántunk választ kapni, hogyan érvényesül a Pullman-féle dipozitív kötéshasadási elv /2.a/. Mivel az acetilcholin hidrolizisekor felhasadó kötés szigma-típusú, megvizsgáltuk, hogy a szigma-elektronok figyelembe vétele hogyan módosítja Pullman eredményeit, melyeket kizárólag a pi-elektronos közelítés alapján kapott.

2. Módszer és a számolások menete

2.1. Extended Hückel-módszer

Az extended Hückel-módszer a Wolfsberg és Helmholtz által bevezetett számolási eljárás [3] alapul. Elnevezését Roald Hoffmantól kapta, aki széles körben használható módszerre fejlesztette a kezdetben csak komplexkémiai problémák közelítő megoldására használt eljárást [4]. Jelenleg a háromdimenziós molekulák hullámfüggvényeinek és energiáinak számolására használt közelítő eljárások között egyre nagyobb szerepet kap az extended Hückel típusú LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbital) módszer.

A molekulák elektronszerkezetének kvantumkémiai leírásakor a Schrödinger-egyenletből indulunk ki,

$$H\Psi = W\Psi \quad (1)$$

Born-Oppenheimer közelítésben a H Hamilton operátor

$$H = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_m \sum_i \frac{Z_m}{r_{mi}} + \sum_i < \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

ahol i és j az elektronokra, m pedig a magokra vonatkozik és Z_m a mag-töltés.

Hückel közelítésben a Hamilton operátort végülis egy-elektron tagok összegeként írjuk fel,

$$H \approx \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(i,j) \approx \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i v(i) \equiv \sum_i H_{\text{eff}}(i) \quad (3)$$

ahol $v(i)$ a magok terét és az elektronokra átlagolt teret írja le. A H_{eff} effektív Hamilton operátort explicite nem definiáljuk, hanem mátrixelemeivel határozzuk meg.

A Ψ hullámfüggvényt - a sajátfüggvényt - molekula-pálya /MO/ közelítésben normált Slater determináns alakban vesszük fel,

$$\Psi \equiv [(2N)!]^{-\frac{1}{2}} \det | \phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \phi_N \bar{\phi}_N | \quad (4)$$

ahol a ϕ_i függvények az ugynevezett molekulapályák, amelyeket LCAO közelítésben a ϕ_i atomi pályák lineár kombinációjával állítunk elő, vagyis

$$\phi_i = \sum_r \phi_r C_{ri} \quad (5)$$

A Hückel-féle LCAO-MO közelítéssel kapott egy-elektron sajátprobléma

$$H_{\text{eff}}(1) \phi_i(1) = E_i \phi_i(1) \quad (6)$$

egyenletrendszeréből a variációs elv alkalmazásával n darab lineárisan független egyenletből álló egyenletrendszert kapunk /szekuláris egyenletek/:

$$(\alpha_r - E S_{rr}) C_r + \sum_{r \neq s} (\beta_{rs} - E S_{rs}) C_s = 0 \quad (7)$$

$$s = 1, 2, \dots, n \quad (7)$$

ahol $n = AO$ -k száma,

$$S_{rs} = \int \psi_r^* \psi_s \, dv = \text{overlap integrál,}$$

$$\alpha_r = (H_{\text{eff}})_{rr} = \int \psi_r^* H_{\text{eff}} \psi_r \, dv = \text{Coulomb integrál és}$$

$$\beta_{rs} = (H_{\text{eff}})_{rs} = \int \psi_r^* H_{\text{eff}} \psi_s \, dv = \text{rezonancia integrál.}$$

A szekuláris egyenletrendszer a Löwdin-féle szimmetrikus ortogonalizálási eljárással [5] oldjuk meg a következőképpen /mátrix-jelölésre térve át/ :

$$\text{vezessük be a } \underline{C} = \underline{S}^{-\frac{1}{2}} \underline{U} \text{ helyettesítést,} \quad (8)$$

ezzel $(\underline{S}^{-\frac{1}{2}} \text{ del való szorzás után})$ -kapjuk, hogy

$$\underline{S}^{-\frac{1}{2}} \underline{H}_{\text{eff}} \underline{S}^{-\frac{1}{2}} \underline{U} = \underline{S}^{-\frac{1}{2}} \underline{S} \underline{S}^{-\frac{1}{2}} \underline{U} \underline{E} = \underline{U} \underline{E} \quad , \quad (9)$$

amiből

$$\underline{U}^{-1} \underline{S}^{-\frac{1}{2}} \underline{H}_{\text{eff}} \underline{S}^{-\frac{1}{2}} \underline{U} = \underline{E} \quad , \quad (10)$$

vagyis \underline{U} annak a hasonlósági transzformációnak a mátrixa, amellyel a $\underline{X} = \underline{S}^{-1/2} \underline{H}_{\text{eff}} \underline{S}^{-1/2}$ -et diagonalizáltuk. A \underline{U} mátrix egy ortogonalizált bázisfüggvény rendszeren vett $\underline{H}_{\text{eff}}$ mátrix. A koefficiens mátrixot \underline{U} -ből kapjuk meg a (8)-as egyenlettel. Az $\underline{S}^{-1/2}$ számolásához első lépésként diagonalizáljuk \underline{S} -et, majd képezzük a diagonális mátrix elemeinek a négyzetgyökét, vesszük az így kapott számok inverzét és végül visszatranszformáljuk ezt az új diagonális mátrixot.

Az extended Hückel módszernél az α_r diagonális elemeket az atomi pályák effektív vegyérték állapotához tartozó ionizációs potenciálokkal [6] közelítjük. A β_{rs} elemeket a Mulliken-Wolfsberg-Helmholz közelítéssel [3] értékeltük ki,

$$\beta_{rs} = 0.5 k(\alpha_r + \alpha_s) S_{rs} \quad , \quad k = 1.75 \text{-tel.} \quad (11)$$

Az atomi pályák bázisrendszerét a molekulát alkotó atomok vegyérték-héjának összes atomi pályái képezik, függetlenül attól, hogy az egyes pályákon helyezkedik-e el elektron, vagy sem. Az atomi pályákat Slater-féle függvénnyel írjuk le, amelynek az r, θ, ξ polárkoordinátákkal megadott formája

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \xi) = A_n r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \xi) \quad . \quad (12)$$

(12)-ben A_n normálási tényező, n az effektív főkvantumszám, ζ pedig egy

konstans, amelyet a periódusos rendszer első hosszú periódusában a Slater által felállított empirikus szabályokkal adunk meg a következőképpen / $2s$ vagy $2p$ elektronokra/:

$$2\zeta = -Z + 2 \cdot 0.85 + 0.35 (s - 1) \quad , \quad (13)$$

ahol s az atom vegyértékhéjában elhelyezkedő elektronjainak a száma, Z pedig a magtöltés. A belső - "core" - AO-kra feltesszük, hogy nem vesznek részt a molekula kialakításában, jelenlétüket csak a magra gyakorolt árnyékoló hatásukkal vesszük figyelembe.

Az S -et a Slater AO-kra Roothaan által analitikusan megadott formulákkal [7] számoljuk ki.

Ebben a közelítésben az energia a betöltési számmal $/n_i = 0,1$ vagy $2 /$ szorzott pályae energiák összege.

2.2. Mulliken-féle populációs analízis

A pályae energiák és a molekulapályák kiszámolása után Mulliken-féle populációs analízissel [8] határozzuk meg a töltéseloszlást és a kötésrendnek megfelelő overlap populációkat.

Az S mátrixnak az A atom r pályáján és a B atom s pályáján vett elemét $S(r_A | s_B)$ -vel jelölve /ahol $B \equiv A$ is lehet/, Mulliken a következő populációt vezette be:

1. Nettó atompopuláció az A atomon az i -edik MO-ra:

$$p_i(A) = n_i \sum_{r,s} C_{ri} S(r_A | s_A) C_{si} \quad (14)$$

2. Teljes nettó atompopuláció az A atomon:

$$p(A) = \sum_i p_i(A) \quad (15)$$

3. Overlap populáció az A és B atomok között az I -edik MO-ra:

$$p_i(AB) = 2n_i \sum_{r,s} C_{ri} S(r_A | s_B) C_{si} \quad (16)$$

4. Teljes overlap populáció az A és B atomok között:

$$p(AB) = \sum_i p_i(AB) \quad (17)$$

5. Bruttó atompopuláció az A atomon az i -edik MO-ra:

$$P_i(A) = P_i(A) + \frac{1}{2} \sum_B' P_i(AB) \quad (18)$$

6. Teljes bruttó atompopuláció az A atomon:

$$P(A) = \sum_i P_i(A) \quad (19)$$

2.3. A számolások kivitelezése

Számolásainkat az irodalomban közismert Hoffman-féle programmal [9.a] végeztük el ICT 1905-ön [9.b]. Az ionizációs potenciál, a Slater exponens és a Descartes-féle koordináta értékeket táblázatosan közöljük /I. és II. Táblázat/. A táblázatban megadott értékekhez az atomok számozását az 1. ábrán tüntettük fel. A 2. ábra a koordináták számolásánál felhasznált kötéstávolság és kötésszög értékeket tartalmazza. A háromdimenziós koordinátákat az Indiana University-től kapott programmal [10] határoztuk meg.

A 2. ábrával kapcsolatban még meg kell jegyeznünk, hogy mivel Kier számolásai szerint [11] a vázatomok transz illeszkedése felel meg a legalacsonyabb energiájú állapotnak, ezt a konformációt vettük fel, bár a rotáció nem gátolt. A kötéshosszakra és kötésszögekre [12] alapján a metilacetátra (M151) és a tetrametilammónium ionra (M175) megadott értékeket használtuk. Ez kisebb hibát jelenthet, mint amekkorát az okozna, ha a kristályos állapotban gyűrűs konformáció adatait fogadnánk el az oldatbeli állapotokra.

I. Táblázat

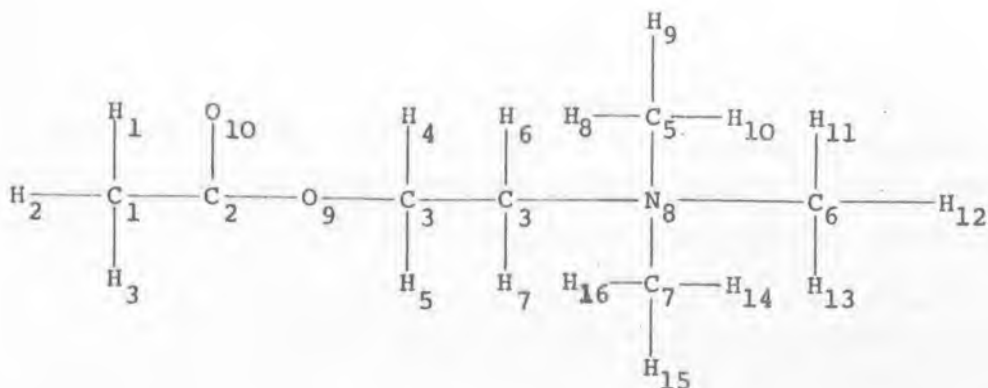
Ionizációs potenciálok és Slater exponensek

atomok	$\alpha(1s \text{ vagy } 2s), \text{ eV}$	$\alpha(2p), \text{ eV}$	ζ
H	-13.60		1.000
C	-19.46	-10.66	1.625
N	-25.54	-13.14	1.950
O	-32.36	-15.87	2.275

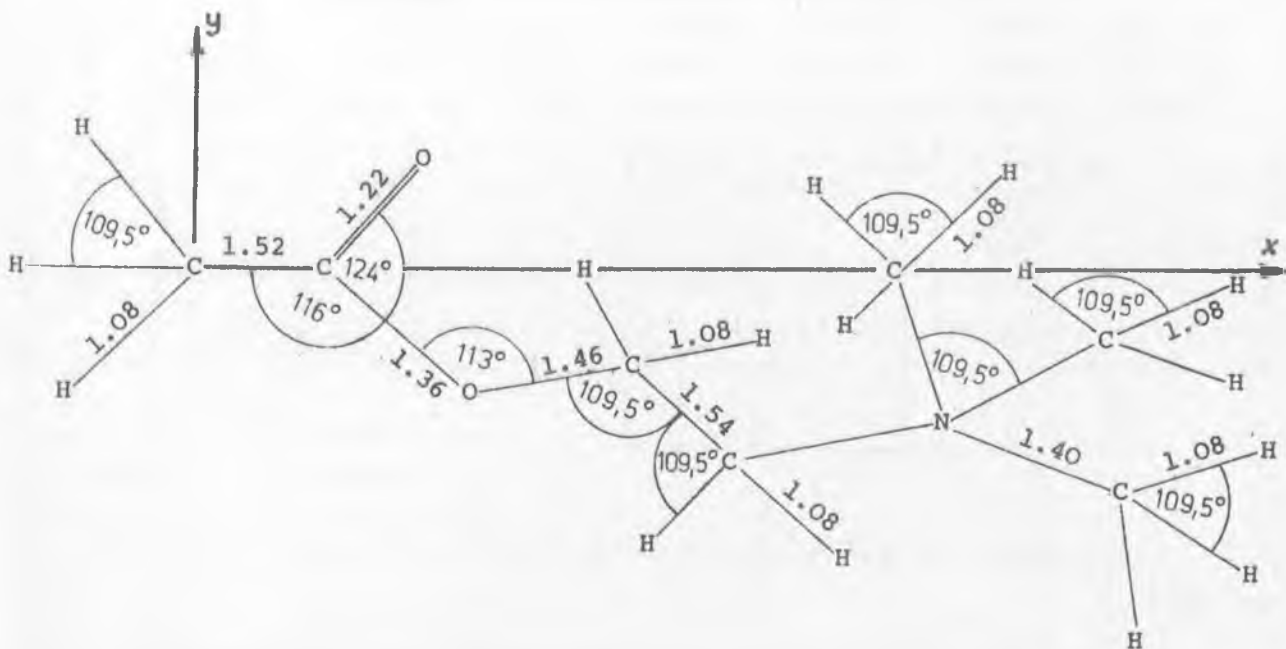
II. Táblázat

Az acetilcholin derékszögű koordinátái /az atomok számozását lásd
1. ábrán/

atom	X	Y	Z
C ₁	0.000000	0.000000	0.000000
C ₂	1.520000	0.000000	0.000000
C ₃	3.574180	-1.146010	0.000000
C ₄	4.163538	-2.568817	0.000000
C ₅	5.993147	-1.812281	1.143240
C ₆	5.993147	-1.812281	-1.143240
C ₇	6.097358	-3.789057	0.000000
C ₈	5.561578	-2.495597	0.000000
C ₉	2.116224	-1.222368	0.000000
C ₁₀	2.130000	1.056520	0.000000
H ₁	-0.360504	0.508566	-0.881928
H ₂	-0.360504	0.508566	0.881928
H ₃	-0.360504	-1.018008	0.000000
H ₄	3.906776	-0.609942	-0.881928
H ₅	3.906776	-0.609942	0.881928
H ₆	3.830943	-3.104885	-0.881928
H ₇	3.830943	-3.104885	0.881928
H ₈	7.071635	-1.755797	1.143240
H ₉	5.579831	-0.814469	1.143240
H ₁₀	5.660521	-2.339456	2.025168
H ₁₁	7.071635	-1.755797	-1.143240
H ₁₂	5.579831	-0.814469	-1.143240
H ₁₃	5.660521	-2.339456	-2.025168
H ₁₄	7.175846	-3.732573	0.025168
H ₁₅	5.764751	-4.316223	0.881928
H ₁₆	5.764751	-4.316223	-0.881928



1. ábra. Az acetilcholin számozása



2. ábra. Kötéstávolságok (Å-ben) és kötésszögek (fokokban)

3. A számolások eredménye

Mint már utaltunk rá, Pullman /2.b/ pi-elektronos Hückel közelítésben elvégzett számolásaiból vonta le az úgynevezett "dipozitív kötés-hasadási elvet", amelyen a következőt érti /2.a/ : a hidrolízis során az a kötés hasad fel, amelyik a molekula két szomszédos legnagyobb pozitív töltésű atomját tartja össze. Tekintve, hogy Pullman számolásai szerint az acetilcholin molekulában a karbonil szénatomon és az észteres oxigénatomon a legnagyobb a pi-elektron deficit, megállapítja, hogy hidrolíziskor a kötés-hasadás ezen két atom között megy végbe /III. táblázat/ .

III. Táblázat

Töltések és kötésrendek Pullman /2.b./ nyomán pi-elektron közelítésben

Atom	Össztöltés	Nettó töltés
C ₁	1.052	-0.052
C ₂	0.728	+0.272
C ₃	1.032	-0.032
C ₄	1.167	-0.167
O ₉	1.899	+0.101
O ₁₀	1.369	-0.369

Atom	Kötésrend
1 - 2	0.279
2 - 9	0.310
2 - 10	0.889
3 - 4	0.167
3 - 9	0.159

Az extended Hückel módszerrel kapott értékeket a IV. Táblázatban közöljük.

A IV. Táblázatban közölt adatokból kitűnik, hogy a pi-elektron töltéseloszlás és pi-elektron kötésrend kvalitatíve megegyezik a Pullman-féle adatokkal, az összes vegyértékelektronra vonatkozó töltéseloszlás és kötésrend viszont alapvetően megváltozott. A 9-el jelölt észteres oxigénatomon az összes vegyértékelektron figyelembe vételével a Pullman-féle pozitív töltéssel ellentétben negatív nettó össztöltést kaptunk.

Annak ellenére, hogy Pullman az előzőekben idézett helyeken az első gerjesztett állapotra nem közöl adatokat, az V. táblázatban megadjuk az első gerjesztett állapotra kapott értékeket is. Láthatjuk, hogy gerjesztett állapotban kvalitatíve nem változnak meg sem a töltésviszonyok, sem pedig a kötésrendek, tehát a gerjesztett állapotra vonatkozó össztöltésekből sem lehet megállapítani a Pullman-féle elv segítségével a kötésviszonyok alakulását.

IV. Táblázat

Az extended Hóckel módszerrel kapott töltések és kötésrendek Mulliken-féle overlap populáció alapján az acetilcholin alapállapotában

atom	2s	2p _x	2p _y	2p _z	2p _z nettó ^{1/}	össz-töltés ^{2/}	nettó össz-töltés ^{3/}
C ₁	1.083	1.012	1.078	1.044	-0.044	4.217	-0.217
C ₂	0.894	0.687	0.381	0.325	+0.676	2.286	+1.714
C ₃	1.068	0.446	0.977	1.090	-0.090	3.581	+0.419
C ₄	1.076	0.726	0.958	1.059	-0.059	3.819	+0.182
C ₅	1.060	1.037	1.016	0.836		3.948	+0.052
C ₆	1.060	1.037	1.016	0.836		3.948	+0.052
C ₇	1.057	1.018	0.771	1.070		3.916	+0.084
N ₈	1.401	1.216	1.210	1.213		5.040	-0.040
O ₉	1.755	1.587	1.762	1.908	+0.092	7.011	-1.011
O ₁₀	1.765	1.918	1.796	1.841	-0.841	7.319	-1.319

Atom	Kötésrend ^{4/}
1 - 2	0.822
2 - 9	0.633
2 - 10	0.805
3 - 4	0.738
3 - 9	0.429
4 - 8	0.729
5 - 8	0.711

1/ Mivel a molekula síkja az XY sík, a síkban elhelyezkedő atomokra a 2p_z pálya felel meg a pi-pályának. A 2p_z nettó töltésen a /19/-ből a 2p_z AO -ra kapott érték és a szabad atom 2p_z pályájához tartozó érték különbségét értjük.

2/ /19/-ből.

3/ Nettó össztöltés a /19/-ből kapott érték és a szabad atomban levő vegyérték-elektronok száma közti különbség.

4/ /17/-ből.

V. Táblázat

Az extended Hückel módszerrel kapott töltések és kötésrendek Mulliken-féle overlap populáció alapján az acetilcholin első gerjesztett állapotában (jelölések azonosak a IV. Táblázattal).

atom	2s	2p _x	2p _y	2p _z	2p _z nettó	össz-töltés	nettó össz-töltés
C ₁	1.083	1.009	1.078	1.053	-0.053	4.224	-0.224
C ₂	0.894	0.684	0.380	1.158	-1.158	3.115	+0.885
C ₃	1.065	0.439	0.651	1.090	-0.090	3.245	+0.755
C ₄	1.074	0.682	0.744	1.059	-0.059	3.559	+0.441
C ₅	1.060	1.033	0.988	0.834		3.915	+0.085
C ₆	1.060	1.033	0.988	0.834		3.915	+0.085
C ₇	1.054	0.989	0.735	1.070		3.848	+0.152
N ₈	1.401	1.188	1.131	1.213		4.934	+0.066
O ₉	1.755	1.587	1.741	1.952	+0.048	7.035	-1.035
O ₁₀	1.765	1.918	1.796	1.920	-0.920	7.398	-1.398

Atom	Kötésrend
1 - 2	0.766
2 - 9	0.527
2 - 10	0.628
3 - 4	0.554
3 - 9	0.455
4 - 8	0.767
5 - 8	0.723

4. Diszkusszió

A táblázatosan közölt adatokból kitűnik, hogy a szigma-elektronok figyelembe vételével az észteres oxigén töltése a Pullman-féle pi-elektron közelítésben kapott értékkel ellentétben negatív előjelűnek adódik. A di-

pozitív kötéshasadás elve alapján most már nem várhatjuk, hogy a pozitív töltésű karbonil szén és a negatív töltésű észteres oxigén között menjen végbe a kötéshasadás. Első gerjesztett állapotban kvalitatíve sem a töltésvizonyok, sem pedig a kötésrendek nem változnak meg, tehát a Pullman-elv segítségével ebben az esetben sem mondhatunk semmit a kötésvizonyok alakulásáról. Megjegyezzük viszont azt, hogy alapállapotban a 3 - 9 overlap populáció a legkisebb, és annak ellenére, hogy gerjesztés hatására kissé megnő, még mindig a legkisebb marad.

Számolásainkból a következő következtetésekre jutottunk:

1. Az acetilcholin hidrolizisekor szigma-tipusu kötés hasad fel. Nem tekinthető reálisnak az az eljárás, amely a szigma-elektronok viselkedését pi-elektron közelítésben tárgyalja, mivel a szigma-elektronok figyelembe vételével a hidrolízis szempontjából kritikus atomra ellentétes előjelű töltést kaptunk.

2. Abból a tényből, hogy az összes vegyértékelektronnal kiszámolt pi-elektron töltéseloszlás kvalitatíve megegyezik a Pullman-féle pi-elektron közelítésben kapott töltéseloszlással, arra a következtetésre jutottunk, hogy a pi-elektron közelítés alapján kimondott dipozitív kötéshasadási elv ebben az esetben érvényét veszti, mert a jelenség egy önmagában nem jellemző részletéből következtet magára a jelenségre.

3. Az acetilcholin molekulára kapott töltéseloszlásból és kötésrendekből sem alapállapotban, sem első gerjesztett állapotban nem következtethetünk arra, hogy a hidrolízis folyamán melyik két atom között következik be a kötésszakadás. Az acetilcholin hidrolízisének az itt tárgyalt közelítése tehát nem tekinthető a hidrolízis reális tárgyalásának. A hidrolízis vizsgálatához olyan modellt kell keresnünk, amely a hidrolízist katalizáló ágens jelenlétéről is számot tud adni.

Köszönetnyilvánítás

Szerzők közül az egyik /H.M./ hálás köszönetét fejezi ki Dr. Kiss Istvánnak és Dr. Kósa-Somogyi Istvánnak, hogy lehetővé tették a munka elvégzését.

I r o d a l o m

- [1] Hegyháti M. és Farkas M.: Az acetilcholin hidrolizisének vizsgálata extended Hückel módszerrel, Magyar Kémikusok Egyesületében tartott előadás /1969. márc./
Farkas M. és Hegyháti M.: Magyar Élettani Társaság XXXV. Vándorgyűlése Előadáskivonatok C/23 /1969/
- [2] Pullman, B. and Pullman, A.: "Quantum Biochemistry", Wiley, New York /1963/, a. 383 és 666.o.; b. 679 o.
- [3] Wolfsberg, M. and Helmholtz, L.: J. Chem. Phys. 20, 837 /1952/
- [4] Hoffman, R. and Lipscomb, W.N.: J.Chem.Phys. 36, 2179 /1962/, u.o. 37, 2872 /1963/, Hoffman, R.: J.Chem.Phys. 39, 1397 /1963/, u.o. 40, 2745 /1964/
- [5] Löwdin, P.O.: J.Chem.Phys., 18, 365 /1950/
- [6] Hinze, J. and Jaffe, H.H.: J.Am.Chem.Soc. 85, 540 /1962/
- [7] Roothaan, C.C.J.: J.Chem.Phys. 19, 1445 /1951/
- [8] Mulliken, R.S.: J.Chem.Phys. 23, 1833, 1841, 2338, 2343 /1955/
- [9a.] Quantum Chemistry Program Exchange /QCPE, Indiana University/, 64, EXTHUC: b. Hegyháti M., KFKI Közl., 17, 73 /1969/
- [10] QCPE 94, PROXYZ /CHXY néven ICT 1905-re alkalmazta Hegyháti M./
- [11] Kier, L.B.: Mol. Pharmacol. 3, 487 /1967/
- [12] "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", Ed. Sutton, L.E. The Chemical Society, London; Special Publication No. 11 /1958/

Érkezett: 1969. okt. 22.

KFKI Közl., 17.évf. 6.szám, 1969.

AZ ACETILCHOLIN HIDROLIZISÉNEK VIZSGÁLATA EXTENDED HÜCKEL MÓDSZERREL

II. Az acetilcholin - cholinészteráze átmeneti komplex

Irta: Farkas Mariann és Hegyháti Magdolna

Összefoglalás

Előző közleményünkben [1] beszámoltunk arról, hogy az acetilcholin-nál nem alakul ki dipozitív észterkötés, és a Pullman-féle dipozitív kötés-hasadási elv érvényét veszti.

Jelen dolgozatunkban a hidrolízisnek egy olyan lehetséges modelljével kapcsolatos számolásainkat közöljük, amelyben figyelembe vettük a hidrolízist katalizáló ágens, a cholinészteráze enzim jelenlétét. Számolásaink szerint az acetilcholin alapállapotban a cholinészteráze jelenlétében sem hidrolizál. Az észter hidrolitikus szétesése az enzim jelenlétében az első elektron gerjesztési energia felvételével következik be, tehát az első gerjesztési energia felvételének külső, kémiai megnyilvánulása speciálisan az acetilcholin esetében a hidrolízis.

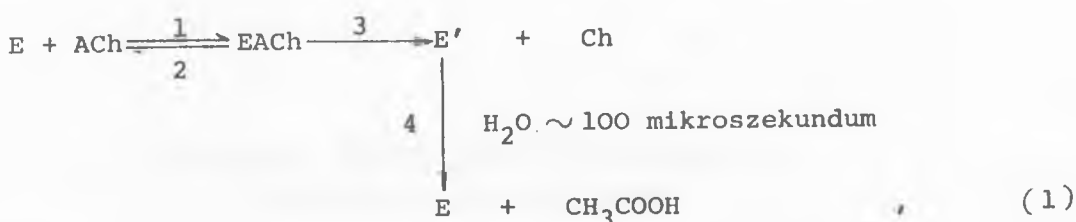
1. Bevezetés

Előző közleményünkben [1] beszámoltunk arról, hogy az acetilcholin alapállapotára és az első gerjesztett állapotra az összes vegyértékelektron figyelembe vételével kapott töltéseloszlásból és kötésrendekből - Pullman pi-elektronos Hückel-típusú számolásával ellentétben - azt a következtetést kellett levonnunk, hogy nem alakul ki dipozitív észterkötés, tehát az acetilcholinnál a dipozitív észterkötés hasadási elv érvényét veszti.

Jelen dolgozatunkban a hidrolízisnek egy olyan lehetséges modelljével kapcsolatos számolásainkat közöljük, amelyben figyelembe vettük a hidrolízist katalizáló ágens, a cholinészteráze enzim jelenlétét.

2. Az acetilcholin hidrolízisének modellje

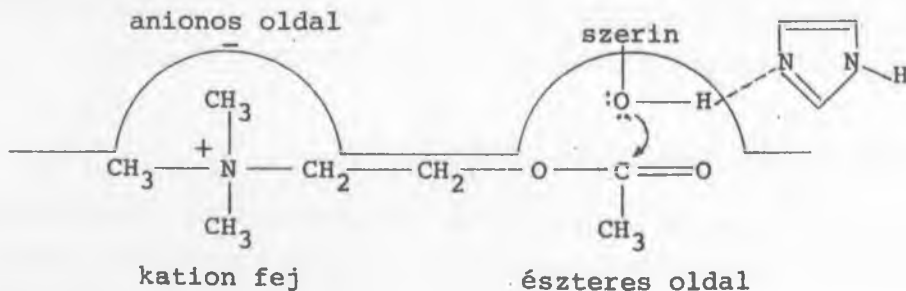
Wilson [2] szerint az acetilcholin hidrolízise a cholinészteráze hidrolizáló enzim jelenlétében a következő reakcióegyenletrendszerrel írható le:



ahol E = cholinészteráze enzim,
ACh = acetilcholin észter,
EACH = disszociálabilis Michaelis-Menten-típusu addíciós komplex,
E' = acetil-enzim és
Ch = a cholin-rész.

Az (1) egyenletrendszer szerint a disszociálabilis EACH komplexből 3. lépésként lehasad a cholin-rész, majd 4. lépésként vízfelvétellel az E' komplex is felbomlik ecetsavra és szabad enzimre. A 3. és a 4. lépés együtt 10^{-4} szekundum alatt teljesen végbemegy. A 4. lépés a lassubb, ez határozza meg az acetilcholin hidrolitikus szétesésének a sebességét. A 3. lépés, az észterkötés felbontásához szükséges időt eddig nem sikerült meghatározni. Az észter szétesésének ez a nagyon nagy sebessége tisztán kémiai folyamatok figyelembe vételével értelmezhetetlen.

Az acetilcholin és a cholinészteráze enzim kapcsolódását Wilson [2] szerint a következőképpen képzelhetjük el: az enzim hidroxilcsoportjának elektron-donor oxigénje elektrosztatikus kapcsolatba lép az acetilcholin karboxil-csoportjának pozitív töltésű szénatomjával. Az enzimnek a hidrolízisben központi szerepet játszó funkciós csoportjáról, a nukleofil szerin OH-csoportról közvetett uton nyert kísérleti információk alapján megállapították, hogy a szerin oxigén-atómjának a nukleofil jellege által nőtt meg, hogy a hidroxil-csoport és egy imidazol-csoport között hidrogén-kötés jött létre /1. ábra/. Az EACH komplexnek az 1. ábrán feltüntetett formában való létezésére utalnak közvetett módon a következő kísérleti tények [2] :

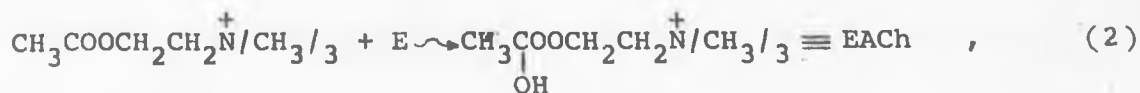


1. ábra. Az acetilcholin-cholinészteráze enzim kapcsolat /az EACH komplex/ Wilson [2] szerint.

- (a) a pH -aktivitás görbe egy imidazol-csoport jelenlétére enged következtetni [3, 4] ; és
- (b) a diizopropil-fluor-foszfáttal (DFP) gátolt enzim hidrolízis termékeként szerin-foszfátot nyertek [5] .

Modellünkben a kationfej, vagyis az acetilcholin $\overset{+}{N}/CH_3/3$ csoportja, és az enzim közötti kapcsolat lehetőségét nem vettük figyelembe. A hidrolitikus folyamatnak Wilson [2] által javasolt modellje / (1) egyenlet és 1. ábra/ szerint a hidrolízis teljesen az észteres oldalon játszódik le, kizárólagosan az észteres oldal és az enzim kapcsolata a döntő, a kationfej esetleges szerepének magának a hidrolízisnek a folyamatában csak másodlagos jelentősége lehet. A kation-fejnek a hidrolitikus szétesés folyamata szempontjából másodlagos szerepét látszik alátámasztani előzetes számolásunk is [6] , ahol az acetilcholin kation-fejében a három metil-csoportot hidrogénnel helyettesítettük és számolásaink szerint a hidrolitikus szétesés a helyettesítés ellenére is a jelen dolgozatban közölt módon ment végbe.

Fentiek alapján az EACH komplexet a következőképpen modelleztük:



ahol az OH az enzim funkciós csoportja.

3. A számolások kivitelezése

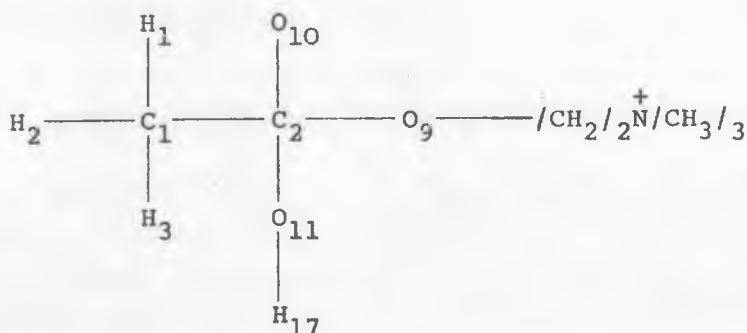
Mivel előző közleményünkben [1] már részletesen ismertettük az extended Hückel módszert és a számolások menetét, mindössze annyit jegyzünk meg, hogy jelen dolgozatunkban is az [1]-ben I. Táblázatban közölt ionizációs potenciálokkal és Slater exponensekkel végeztük számolásainkat. A derékszögű koordinátákat az [1]-ben a II. Táblázatnak megfelelően vettük fel, azzal a kivétellel, hogy az enzim aktív részének elektrondonor hidroxil csoportját úgy kapcsoltuk az acetilcholinhoz, hogy az ugynevezett "tetraéderes intermedier" /Kosower [7] / alakuljon ki, vagyis az acetilcholin-OH együttesben a karbonil szén sp^3 hibridállapot kötésszögeivel számoltunk /I. Táblázat/. Az atomok számozását a 2. ábrán tüntettük fel.

A "tetraéderes intermedier"-rész kivételével az összes többi kötésszög megegyezik az [1]-ben a 2. ábrán közöltekkel. A kötéstávolságok is azonosak az [1] 2. ábrájával, - az $O_{11}-C_2$ pedig 1.36 Å.

I. Táblázat

A "tetraéderez intermedier"-rész derékszögű koordinátái /az atomok számozását 1. a 2. ábrán/.

Atom	X	Y	Z
C ₁	0.000000	0.000000	0.000000
C ₂	1.520000	0.000000	0.000000
O ₉	2.116224	-1.222368	0.000000
O ₁₀	1.893115	0.597096	0.996252
O ₁₁	1.935931	0.665616	-1.110576
H ₁₇	1.530360	1.560600	-1.110576



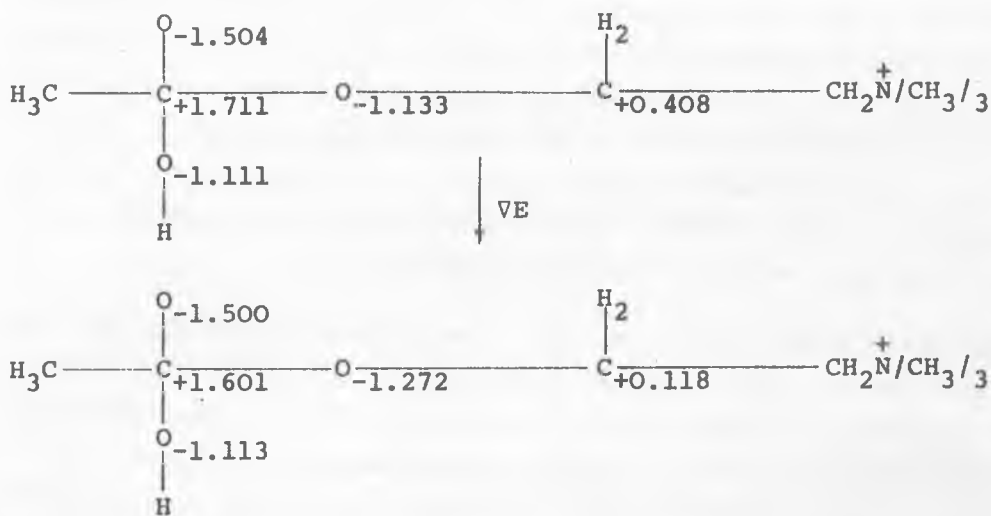
2. ábra. Az acetilcholin-OH komplex tetraéderez részénél az atomok számozása /az acetilcholin többi atomjának számozását 1. az [1]-ben az 1 ábrán/.

4. A számolások eredménye

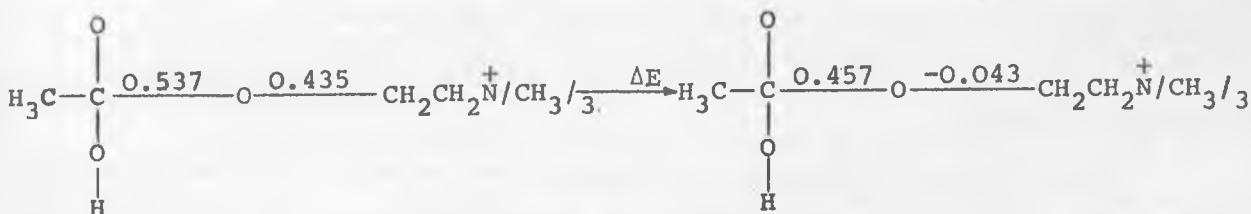
Az extended Hückel módszerrel kapott nettó ösztöltéseket az acetilcholin-OH alapállapotában és az első gerjesztett állapotban a 3. ábrán tüntettük fel. Látható, hogy az enzim elektrondonor hidroxilcsoportjának a figyelembe vételekor sem alakul ki dipozitív észterkötés.

A 4. ábrán az acetilcholin-OH overlap populációit közöljük a komplex alapállapotában és az első gerjesztett állapotban. Látható, hogy a karbonil-szén és az acil-oxigén közötti észterkötés nem változik számottevően a gerjesztés hatására, az acil-oxigén és a cholin-szén közötti másik ész-

terkötés viszont a gerjesztés hatására megszűnt, vagyis a komplex az első gerjesztett állapotban széthasadt az acetil-enzimre és a cholin-részre.



3. ábra. Az acetylcholin-OH komplex nettó össztöltései alapállapotban és az első gerjesztett állapotban.



4. ábra. Az acetylcholin-OH komplex overlap populációi alapállapotban és az első gerjesztett állapotban.

A Wilson-féle mechanizmus ((1) egyenlet) értelmében tulajdonképpen éppen ezt a viselkedést várnánk, azzal a lényeges eltéréssel, hogy Wilson valamint - tudomásunk szerint - az acetylcholin hidrolitikus szétesésével foglalkozó összes más szerző szerint /pl. [8], [9], [10] / a karbonil-szén és az acil-oxigén közötti észterkötésnek kellett volna elszakadnia.

5. Diszkusszió

Az acetylcholinnak a cholinészteráze enzim figyelembe vételével tárgyalt hidrolitikus széteséséről modell számolásunk alapján a következőket mondhatjuk:

1. Az acetilcholin és a cholinészteráze enzim abban az esetben, ha a rendszer nem vesz fel gerjesztési energiát, az EACH átmeneti komplex létrejöttekor sem vesz részt az (1) egyenletben 3. és 4. lépésként jelölt hidrolitikus folyamatban. Az acetilcholin hidrolizise az enzim jelenlétében is csak akkor következik be, ha a rendszer az első gerjesztési energia nagyságának megfelelő energiát felveszi. /Ebben a megállapításban tehát hallgatólagosan benne van, hogy nem tudjuk, mikor alakul ki a "tetraédes intermedier", a gerjesztési energia - vagy inger - érkezésének pillanatában-e, avagy bármilyen tetszőleges ezt megelőző időpontban./

2. Amikor az acetilcholin az EACH komplex alakjában felveszi az első gerjesztési energiát, - ami az inger energiájának felelhet meg, - lejátszódik az (1) egyenlet 3. lépése. Mivel egy gerjesztett állapot közepes élettartama általában 10^{-7} szekundum nagyságrendű, ennek a 3. lépésnek ez alatt az időtartam alatt kell végbemennie, különben a komplex visszakerül az alapállapotba, és a szétesés nem valósul meg.

3. Az acetilcholin hidrolitikus szétesése tehát az első elektron-gerjesztési energia felvételével valósulhat meg, és így értelmezni lehet a hidrolízisnek az átlagostól eltérő rendkívül nagy sebességét.

Köszönetnyilvánítás

Szerzők közül az egyik /H.M./ hálás köszönetét fejezi ki Dr. Kiss Istvánnak és Dr. Kósa-Somogyi Istvánnak, hogy lehetővé tették a munka elvégzését.

I r o d a l o m

- [1] Hegyháti M. és Farkas M.: KFKI Közlemények 17, 11 /1969/
- [2] Wilson, I.B.: Annals New York Academy of Sciences 144, 664 /1967/
- [3] Wilson, I.B. and Bergman, F.: J. Biol. Chem., 186, 683 /1950/
- [4] Gutfreund, H. and Sturtevant, J.M.: Biochem. J., 63, 656 /1956/
- [5] Schaffer, N.K., May, S.C. and Summeron, W.H.: J. Biol. Chem., 202, 67 /1953/
- [6] Farkas, M. and Kruglyak, J.A.: Nature, 223, 523 /1969/
- [7] Kosower, E.M.: "Molecular Biochemistry", McGraw-Hill, New York, 1962
- [8] Wilson, I.B.: "The Enzymes", 4. köt., P. Boyer, H. Lardy és K. Myrback szerkesztésében, 501. old., Academic Press, New York, 1960
- [9] Pullman, B. and Pullman, A.: "Quantum Biochemistry", Wiley, New York, 1963
- [10] Bender, M.L.: Chem. Revs., 60, 53 /1960/

Érkezett: 1969. nov. 10.

KFKI Közl., 17.évf. 6.szám, 1969.

AZ ACETILCHOLIN HIDROLIZISÉNEK CHARGE-TRANSFER MECHANIZMUSA

Irta: Hegyháti Magdolna

Összefoglalás

Előző közleményeinkben [1, 2] extended Hückel módszerrel végzett számolásaink alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az acetilcholin hidrolitikus szétesése a hidrolizist katalizáló cholinészteráze enzim jelenlétében az első elektrongerjesztési energia nagyságának megfelelő energiamennyiség felvételével az általános észter hidrolizis mechanizmustól eltérő módon alkil-hasadással megy végbe.

Jelen dolgozatban részben az acetilcholin észtert alkotó karbonsav és alkohol, az ecetsav és cholin elektronszerkezetének, részben pedig az acetilcholin és az acetilcholin-cholinészteráze komplex elektronszerkezetének a vizsgálatával megkísérletük, hogy az előző fenomenológikus leírás [1, 2] után részletesebb információt nyerjünk magának a hidrolitikus szét-esésnek a mechanizmusáról.

Az elektronszerkezetek részletes elemzése alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az acetilcholin az ecetsavból és a cholinból az alkoholos OH-csoport lehasadásával keletkezik. Az acetilcholin keletkezése után az észteren belül pi-elektron akceptor és szigma-elektron donor elszigetelt csoportok közötti intramolekuláris töltés-átvivő kölcsönhatás /intramolecular charge-transfer / CT / interaction between pi acceptor and sigma donor island groups/ létezik. Az acetilcholin első gerjesztett állapotát ez a CT-kölcsönhatás stabilizálja. Az acetilcholin-cholinészteráze komplex kialakulása után az első elektrongerjesztési energiával egyenértékű energiamennyiség felvételével viszont az acetilcholin már hidrolitikusan szétesik, mivel az enzim elektrondonor hatócsoportja a CT-kölcsönhatásban a kulcs-atom szerepét játszó karboxil szénnel való kapcsolata következtében meggátolja az acetilcholin első gerjesztett állapotát stabilizáló CT-kölcsönhatás létrejöttét. Az acetilcholin alkil-hasadással esik szét, mivel a molekula "emlékezik" arra, hogy milyen "alkatrészekből" jött létre.

1. Bevezetés

Előző közleményeinkben [1, 2] már beszámoltunk arról, hogy az extended Hückel-típusú MO-LCAO számolások szerint az acetilcholin hidrolitikus szétesése a hidrolizist katalizáló cholinészteráze enzim jelenlétében az első elektrongerjesztési energia felvételével az észtereknél általános a c i l l-hasadásos mechanizmustól eltérően a l k i l - h a s a d á s s a l megy végbe. Annak ellenére, hogy egy alkilhasadás vagy acilhasadás olyan

ténykérdés, amelyre teljesen egyértelmű választ végső soron csakis a kísérlet adhat, jelen dolgozatban megkíséreljük a számolással kapott eredmény értelmezését. Az előző, fenomenologikusnak tekinthető leírás [1, 2] tulmenően elemezni kívánjuk az acetylcholin észter, valamint az észtert alkotó alkotó karbonsav és alkohol, az ecetsav és cholin elektronszerkezetét. A molekulaszervezet ismeretében - az extended Hückel módszer nyújtotta lehetőségeken belül - azt várjuk, hogy a jelenség puszta leírásán tulmenően azt is meg tudjuk mondani, miért kaptunk a szokásostól eltérő mechanizmust.

Mielőtt rátérnénk az eredmények részletes tárgyalására, pár mondat tal vázoljuk, hogy milyen sejtésből kiindulva milyen kérdésfeltevéssel fogtunk hozzá az elektronszerkezetek elemzéséhez.

A Magyar Kémikusok Egyesületének Fizikai Kémiai Szakosztálya rendezésében 1969. március 11-én megtartott előadásunk [3] meglehetősen nagy visszhangot keltett a biológiailag fontos észterek hidroliziséhez értő szakemberek körében, ugyanis a témával kapcsolatban a következő a mai álláspont /Kosower-t [4] idézzük, de idézhetnénk Bender-t [5], Pullman-t [6], Ronwin-t [7], és így tovább/:

"Ester hydrolyses which occur with alkyl-oxygen cleavage /"alkyl fission"/ are simply solvolysis reactions of alkyl derivatives in which the leaving group is a carboxylate ion or carboxylic acid. Such hydrolyses do not appear to be of great biochemical importance and are not further considered because they do not illustrate to any degree the special characteristics of the ester group."

Vessük össze ezt az idézetet a szintén Kosower könyvéből [4] vett következő idézettel /ezt a megfogalmazást is legalább annyi forrásból idézhetnénk, mint az előzőt/:

"The hydrolysis of the ester acetylcholine by acetylcholinesterase is intimately connected with the process of recovery of nerve cells after they have been triggered to send an impulse. An ester hydrolysis is therefore one of the most important biochemical reactions in organisms with a nervous system."

Annak ellenére, hogy kimutattuk, hogy a Pullman-féle dipozitív kötéshasadási elv az acetylcholin esetében érvényét veszti [1], még nem állíthatjuk, hogy ez a tény meggyőz bennünket arról, hogy az acetylcholinnál nem játszódhat le acil-hasadás, ugyanis Pullman [6] a következőket mondja:

"... polarization of the sigma bonds may sometimes be in a direction opposite

to the polarization of the pi-electrons cloud... Nevertheless, we do not need generally to take this polarization of the sigma bonds into consideration, because ... the chemical /or biochemical/ reactivity of systems possessing pi electrons is generally due essentially to these pi electrons. These electrons, being more loosely bound than the sigma ones, take part more easily in chemical reactions." Tehát, annak ellenére, hogy az összes vegyérték-elektron figyelembe vételével kapott töltéseloszlásból kiadódott, hogy az acetilcholinál nem alakul ki dipozitív észterkötés, még fennáll annak a lehetősége, hogy ez az eredmény nem jelent semmit, ugyanis az általunk kapott pi-elektron töltéseloszlás kvalitatíve valóban megegyezett a Pullman által pi-elektron közelítésben kapott töltéseloszlással [1]. A lényeges kérdések tehát a következők: ki tudjuk-e mutatni, hogy nem hanyagolhatjuk el a szigma-elektronok szerepét. - valamint ki tudjuk-e mutatni, hogy nem feltétlenül pusztán kémiai reakcióról van szó akkor, amikor egy folyamat végeredménye olyan, mintha egy észter hidrolízise játszódott volna le.

A cholinészteráze enzim figyelembe vételével alkotott acetilcholin-cholinészteráze átmeneti komplex-szel kapcsolatos számolásainkban [2] azt is kimutattuk, hogy az enzim jelenlétében sem alakul ki dipozitív észterkötés, tehát az enzimés hidrolízisnek Ronwin [7] által felállított elmélete - amely szerint az észterkötés dipozitív karaktere csak az enzim jelenlétében alakul ki, és nem feltétlenül magának az észternek a sajátos jellegű kötése ez, mint Pullman állítja - sem alkalmazható az acetilcholinál. Ezzel a modell-számolással szemben az előző ellenvetéseken túlmenően még az az ellenvetés is felhozható, hogy a rendkívül bonyolult felépítésű enzimből mindössze egyetlen funkciócsoporthoz, a hidroxil-csoportnak a kiragadása nem mondható meggyőző bizonyítéknak az eddigi elméletek elvetéséhez. Az előzőeken túlmenően tehát még a következő lényeges kérdésre kell válaszolnunk: az acetilcholin hidrolízisének a tárgyalásánál elegendő-e, ha az enzimet egy elektrondonor csoportnak tekintjük. Ehhez ki kell mutatnunk, hogy a hidrolízisben a döntő szerepet az acetilcholin molekula sajátos elektronszerkezete játssza.

Mivel az acetilcholin molekula szerkezetének a vizsgálatánál a kiindulópontot az észtert alkotó ecetsav és cholin vizsgálata jelenti, első feladatként kiszámoltuk extended Hückel közelítésben ennek a két molekulának az elektronszerkezetét. Még a számolások elvégzése előtt a következő sejtésünk volt: mivel az acetilcholinál alapállapotban a C_2 -vel jelölt karboxil-szén össztöltése a Mulliken-féle populációs analízis alapján +2.286, első gerjesztett állapotban +3.115, az acetilcholin-OH komplexnél viszont a C_2 szénen alapállapotban +2.289, első gerjesztett állapotban pedig

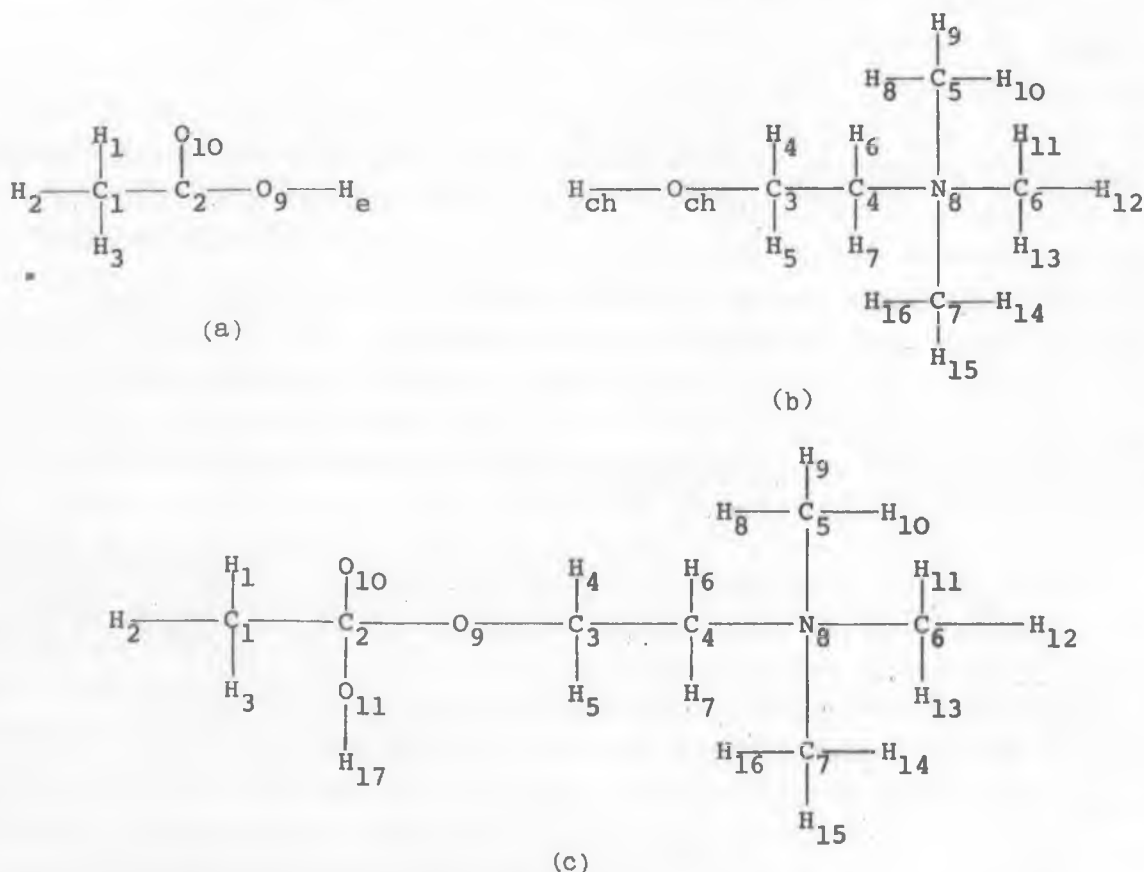
+2.399 elektronegységnyi töltés van /Lásd [1]-ben a IV. és V. Táblázatot, valamint [2]-ben a 3. ábrát/, az acetilcholin molekula kulcs-atomja a karboxil szénatom.

Nem tekinthettük véletlennek, hogy az acetilcholinnál a karboxil-szén töltésváltozása $3.115 - 2.286 = 0.829$ /csaknem egy elektronnyi! / és a molekula nem hidrolizál, az acetilcholin-OH komplexben a karboxil-szén töltésváltozása $2.399 - 2.289 = 0.110$, és a molekula hidrolizál.

2. A számolások kivitelezése

Előző közleményeinkben [1, 2] már részletesen ismertettük az extended Hückel módszert és a számolások menetét. Jelen dolgozatban is az [1]-ben I. Táblázatban közölt ionizációs potenciálokkal és Slater exponensekkel végeztük számolásainkat. A derékszögű koordinátákat az [1]-ben a II. Táblázatnak megfelelően vettük fel.

Az 1. ábrán tüntettük fel az ecetsav és a cholin számozását. A könnyebb áttekinthetőség kedvéért ugyanezen az ábrán szerepel az acetilcholin, illetve az acetilcholin-OH komplex számozása is.



1. ábra. (a) ecetsav, (b) cholin és (c) acetilcholin-OH számozása.

3. A számolások eredménye

Az I. Táblázatban a legfelső betöltött és a legalsó üres molekulapályák energiáit tüntettük fel elektronvoltokban. Mivel mindenegybes energia-szint megközelítően azt az energiát képviseli, - ellentett előjellel, - amely ahhoz kell, hogy egy elektront eltávolítsunk erről a szintről, a legfelső betöltött molekulapálya energiája az első molekula-ionizációs potenciálnak felel meg. A molekula elektron-donor kapacitása félkvantitatív szinonimája az ionizációs potenciálnak: kisebb ionizációs potenciál esetén könnyebben távozik el az elektron, nagyobb az anyag elektron-donor tulajdonsága. Ezek alapján az ecetsav és a cholin HOMO energiáit összevetve egymással, azt mondhatjuk, hogy a cholin az ecetsavhoz képest donor.

I. Táblázat

A legfelső betöltött és a legalsó üres molekulapályák energiái eV-ban

i	Ecetsav	Cholin	Acetilcholin	Acetilcholin-OH
n - 1	-14.264	-12.352	-12.359	-12.350
n (HOMO)	-13.466	-12.340	-12.352	-12.320
n + 1 (LEMO)	- 8.038	- 0.665	- 8.049	- 1.481
n + 2	3.475	1.449	- 1.414	0.988

/ HOMO = energy of the highest occupied molecular orbital;
LEMO = energy of the lowest unoccupied molecular orbital./

A molekula elektron-akceptor kapacitását az elektronaffinitás fejezi ki, amelynek mértéke a legalsó üres molekulapálya energiája: minél kisebb az energia abszolút értéke a legalsó üres molekulapályán, annál nagyobb a molekula elektron-akceptor készsége. Ezek alapján az ecetsav és a cholin LEMO energiáit összevetve egymással, azt mondhatjuk, hogy a cholin az ecetsavhoz képest akceptor.

Mivel az acetilcholinban a HOMO -szint a cholin donor-szintjének felel meg, azt várjuk, hogy az acetilcholinban az első gerjesztett állapot annak az átmenetnek fog megfelelni, amelyben a cholin a donor szerepét játsza. Az acetilcholinban a LEMO -szint az ecetsav LEMO -szintjének felel meg, tehát az acetil-csoportnak akceptor tulajdonságot kell mutatnia.

A II. és III. Táblázatban a legfelső betöltött és a legalsó üres molekulapályák koeficienseinek a négyzete szerepel az acetilcholinnál és az acetilcholin- OH komplexnél. A Táblázatokból eléggé meggyőzően látszik, hogy az acetilcholinban a HOMO-szint a cholinnak, a LEMO -szint az acetil-csoportnak felel meg. Az acetilcholin- OH abban különbözik az acetilcholintól, hogy a karboxil-szén eredeti sp^2 hibridállapotát az OH -csoport bekötésekor sp^3 hibridállapotra változtattuk. A Táblázatokból világosan látszik, hogy ez a hibridállapot változás valóban csak az acetil-csoportban okozott változást: mivel a legfelső betöltött energiaszinteket a cholin adja, a legalsó üres szint pedig lényegében az acetil-csoporthoz tartozik, az acetilcholin- OH -ban a HOMO -szint változatlan, a LEMO -szint viszont nagy mértékben megváltozott. /Ismeretes [8], hogy általában a legfelső betöltött molekulapálya energiája függ nagymértékben a molekula geometriai konfigurációjától! /

II. Táblázat

A legfelső betöltött és a legalsó üres MO -k koeficienseinek a négyzete acetilcholinnál

i	AO	C ₁	C ₂	O ₉	O ₁₀	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	N ₈
n-1	2s	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2p _x							0.007	0.007		
	2p _y							0.096	0.096		
	2p _z		0.002	0.046		0.215	0.083	0.002	0.002	0.006	0.009
n	2s				0.001	0.002	0.003			0.008	
	2p _x	0.002	0.004			0.006	0.033	0.003	0.003	0.026	0.030
	2p _y		0.001	0.031		<u>0.259</u>	<u>0.168</u>	0.023	0.023	0.032	0.091
	2p _z							0.001	0.001		
n+1	2s										
	2p _x										
	2p _y										
	2p _z	0.019	1.020	0.091	0.164	0.001					
n+2	2s		0.025	0.040		0.029				0.001	0.003
	2p _x	0.026	0.112	0.402	0.005	0.919	0.101	0.006	0.006	0.007	0.107
	2p _y		0.114	0.057	0.004	0.006	0.030			0.007	
	2p _z							0.005	0.005		

III. Táblázat

A legfelső betöltött és a legalsó üres MO -k koeficienseinek a négyzete az acetilcholin- OH -nál

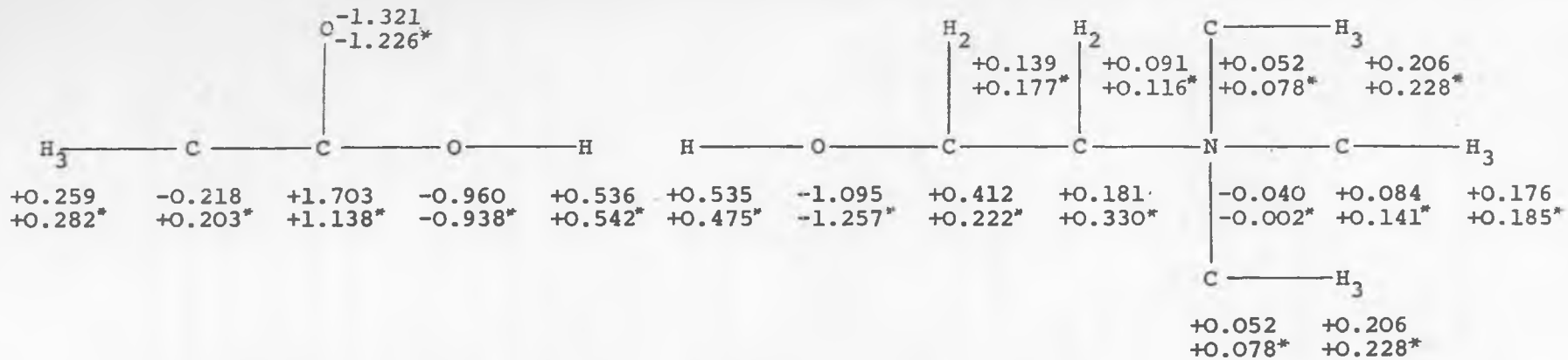
i	AO	C ₁	C ₂	O ₉	O ₁₀	O ₁₁	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	N ₈
n-1	2s	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003	0.000	0.000	0.008	0.000
	2p _x	0.001	0.003		0.001	0.001	0.005	0.033	0.004	0.003	0.026	0.029
	2p _y		0.001	0.031			0.259	0.168	0.029	0.018	0.032	0.091
	2p _z						0.001		0.001	0.002		
n	2s											
	2p _x	0.002	0.001		0.009	0.002			0.006	0.007		
	2p _y						0.001	0.001	0.087	0.096		
	2p _z			0.051	0.001	0.001	0.222	0.080	0.002	0.002	0.005	0.008
n+1	2s		0.007	0.036		0.001	0.026				0.001	0.003
	2p _x	0.017	0.055	0.412	0.001		0.877	0.094	0.006	0.006	0.007	0.099
	2p _y	0.001	0.204	0.049	0.007	0.006	0.006	0.031			0.007	
	2p _z	0.001	0.007		0.001	0.006			0.004	0.004		
n+2	2s	0.007	0.027	0.017	0.004	0.017	0.001	0.001				
	2p _x	0.030	0.101	0.001	0.007	0.005	0.033	0.026	0.004	0.004		0.025
	2p _y	0.016	0.125		0.008	0.409	0.008	0.010	0.011	0.011	0.013	0.017
	2p _z	0.043	0.306	0.008	0.004	0.122			0.007	0.007		

Az I. Táblázattal kapcsolatban a következőt szeretnénk megjegyezni: fotoionizációs adatok alapján [9, 10] ismeretes, hogy az ecetsav ionizációs potenciálja 10.35 elektronvolt, a számolással kapott érték viszont 13.47 eV. Extended Hückel-típusú közelítésben sokkal jobb egyezést nem várhatunk, de nincs is szükségünk erre, mivel a számolással kapott adatokat csak összehasonlításához használjuk fel.

A 2. ábrán az ecetsav, a cholin és az acetilcholin nettó töltéseit tüntettük fel a molekulák alapállapotában és az első gerjesztett állapotban. Láthatjuk, hogy az acetilcholin alapállapotban ugyanazt a töltéseloszlást mutatja, mint az ecetsav és a cholin. Az első gerjesztett állapothoz tartozó töltéseloszlásnál viszont nincs meg az alapállapotra érvényes szinte 1:1 arányu megfelelés az ecetsav és a cholin, illetve az acetilcholin között. Ezek alapján úgy tűnik, hogy az első gerjesztett állapotok már az egyes molekulákra külön-külön jellemzőek. Most csak az acetilcholin első gerjesztett állapotát nézzük meg kissé részletesebben, - az ecetsav és a cholin első gerjesztett állapotának a részletesebb vizsgálatára csak később térünk ki.

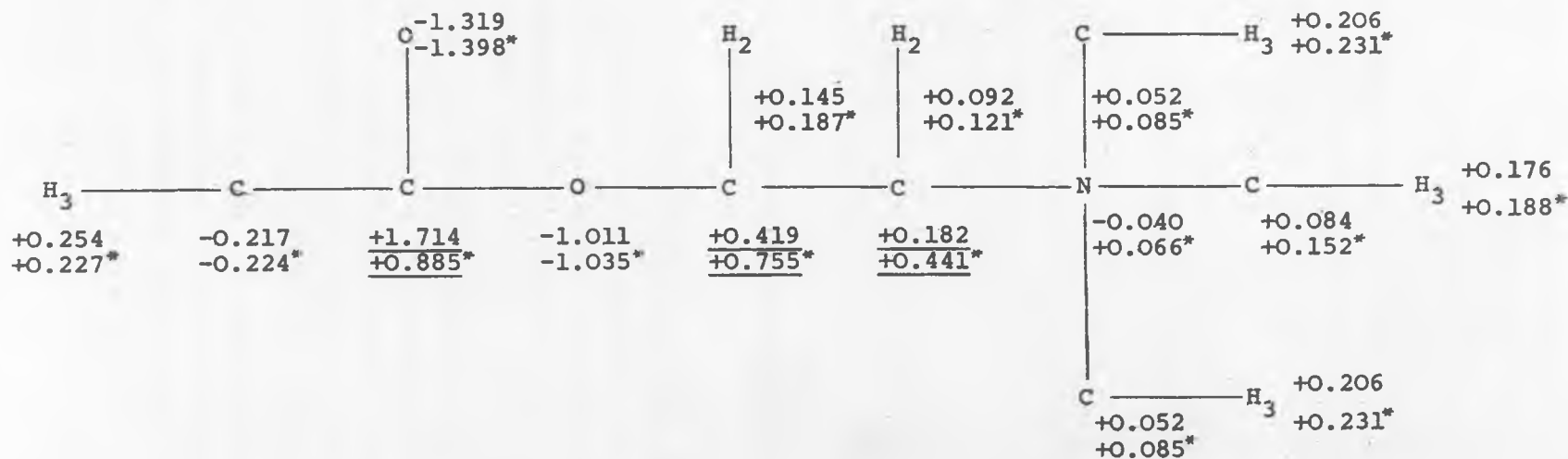
Az acetilcholin alapállapota és első gerjesztett állapota között a töltéseloszlás két helyen változik meg olyan mértékben, hogy a változást szignifikánsnak nevezhetjük: a C_2 -vel jelölt karboxil-szénen a nettó töltés változása $1.714 - 0.885 = 0.829$ elektronegység; a cholin-rész C_3-C_4 alifás szénlánc szeneinél $/0.755 + 0.441/ - /0.419 + 0.182/ = 0.595$ elektronegység. A karboxil-szén 0.829 elektronegységet vett fel, a C_3-C_4 kötés 0.595 elektronegységet adott le.

A 3. ábrán az ecetsav, a cholin és az acetilcholin overlap populációit adtuk meg a molekulák alapállapotában és az első gerjesztett állapotban. Láthatjuk, hogy az acetilcholin alapállapotban olyan overlap populáció eloszlást mutat, mint az ecetsav és a cholin külön-külön. Az első gerjesztett állapothoz tartozó overlap populáció változásról a következőket mondhatjuk [11] : intramolekuláris CT átmenetnél, amikor a donor-csoport kötésben résztvevő molekulapályájáról elektront ad az akceptor-csoport kötésben részt nem vevő molekulapályájára, akkor egyrészt a donor-csoporton belül, amely az elektront adta, másrészt pedig az akceptor-csoporton belül, amely az elektront felvette, lecsökkennek a kötéserősségek. A 3. ábrán világosan látszik, hogy az acetilcholinnál az első gerjesztett állapotban egyrészt az acetilcsoporton belül $/C_1-C_2, C_2-O_9$ és $C_2-O_{10}/$, másrészt pedig a cholin alifás C_3-C_4 kötésénél a kötéserősségre jellemző overlap populációk szignifikánsan csökkentek.

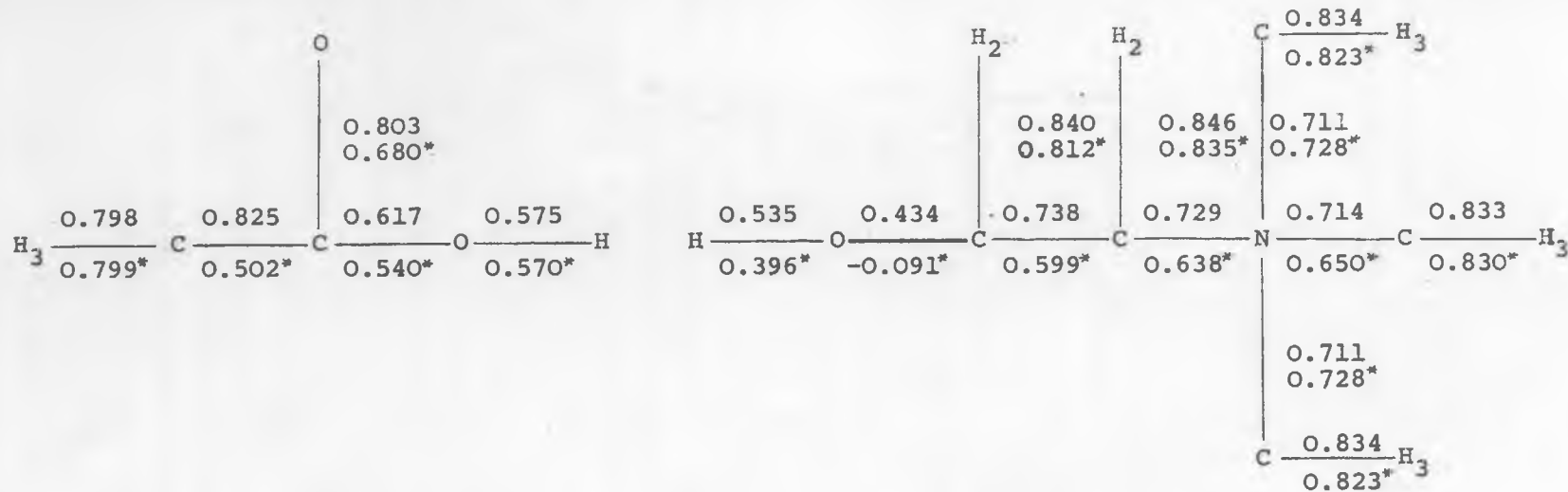


(a)

(b)

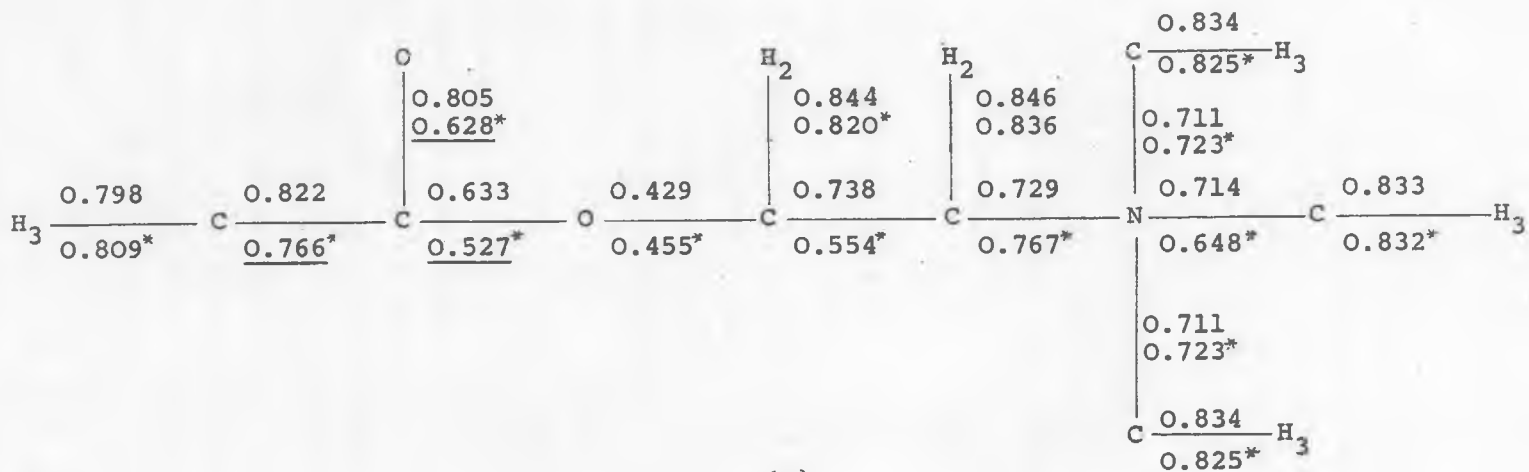


2. ábra. (a) ecetsav, (b) cholin és (c) acetilcholin nettó össztöltések alapállapotban és első gerjesztett állapotban /a csillagozott értékek az első gerjesztett állapotra vonatkoznak/.



(a)

(b)



(c)

3. ábra. (a) ecetsav, (b) cholin és (c) acetilcholin overlap populációk alapállapotban és első gerjesztett állapotban /a csillagozott értékek az első gerjesztett állapotokra vonatkoznak/.

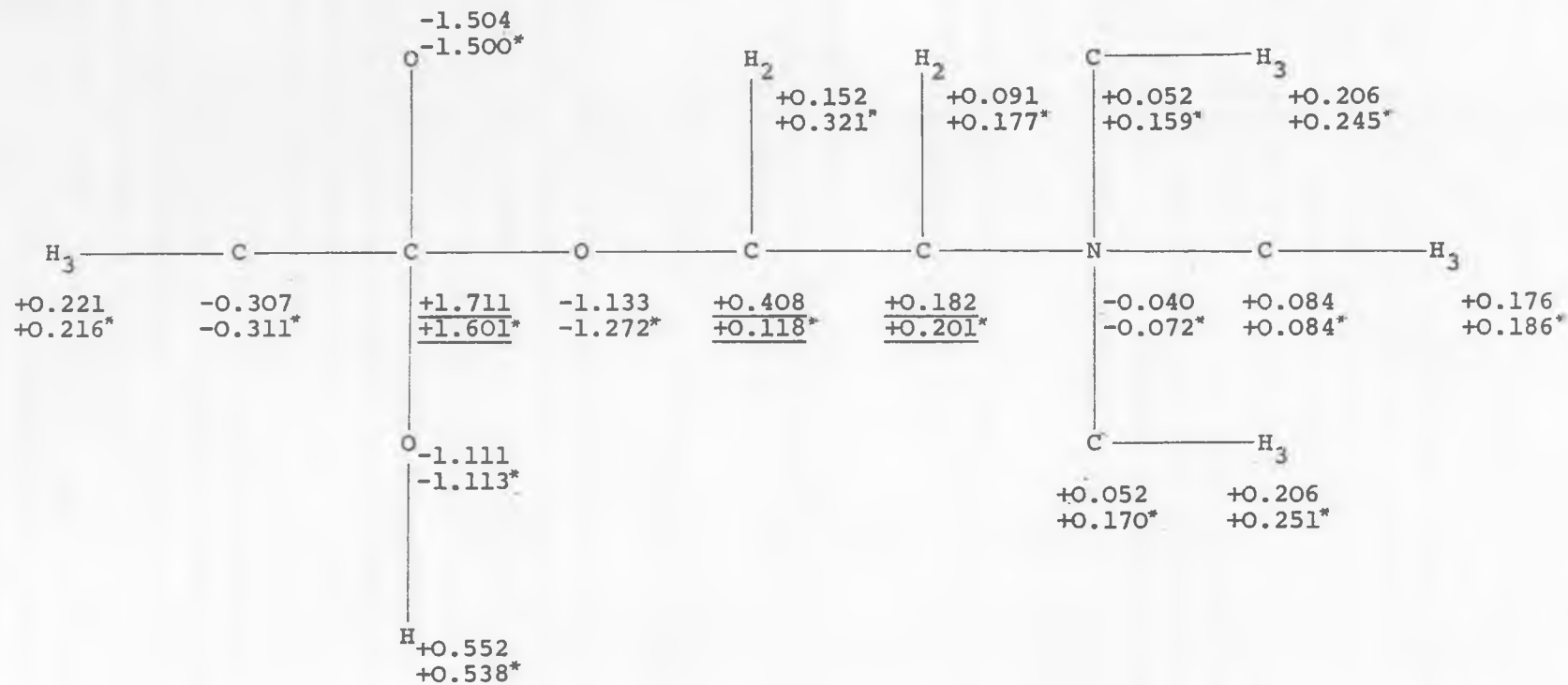
A 3. ábrán még egy lényeges változást kell észrevennünk: a cholin-nál az első gerjesztett állapotban lehasadt az alkoholos OH -csoport.

A 4. és 5. ábrán az acetilcholin-OH komplex nettó össztöltéseit illetve overlap populációit tüntettük fel alapállapotban és az első gerjesztett állapotban. Láthatjuk, hogy a cholinészteráze enzim hatócsoportjának tekintett elektrondonor OH -csoport jelenléte alapállapotban nem változtatja meg szignifikánsan az acetilcholin töltéseloszlását és overlap populációit. Az acetil-csoporton belül okozott töltés- és overlap populáció változást a jelen tárgyalás szempontjából nem tekintjük szignifikánsnak, hanem azt mondjuk, hogy egyszerűen arról van szó, hogy az sp^3 konfigurációjú acetil-OH -csoport a várakozásnak megfelelően úgy alakult ki, hogy a C_2 karboxilszén és a három különféle oxigén - az észteres O_9 , a karboxil O_{10} és az enzimes O_{11} - közötti kötések erőssége nagyjából azonos /három darab egyes kötésnek megfelelő értékű/ lett.

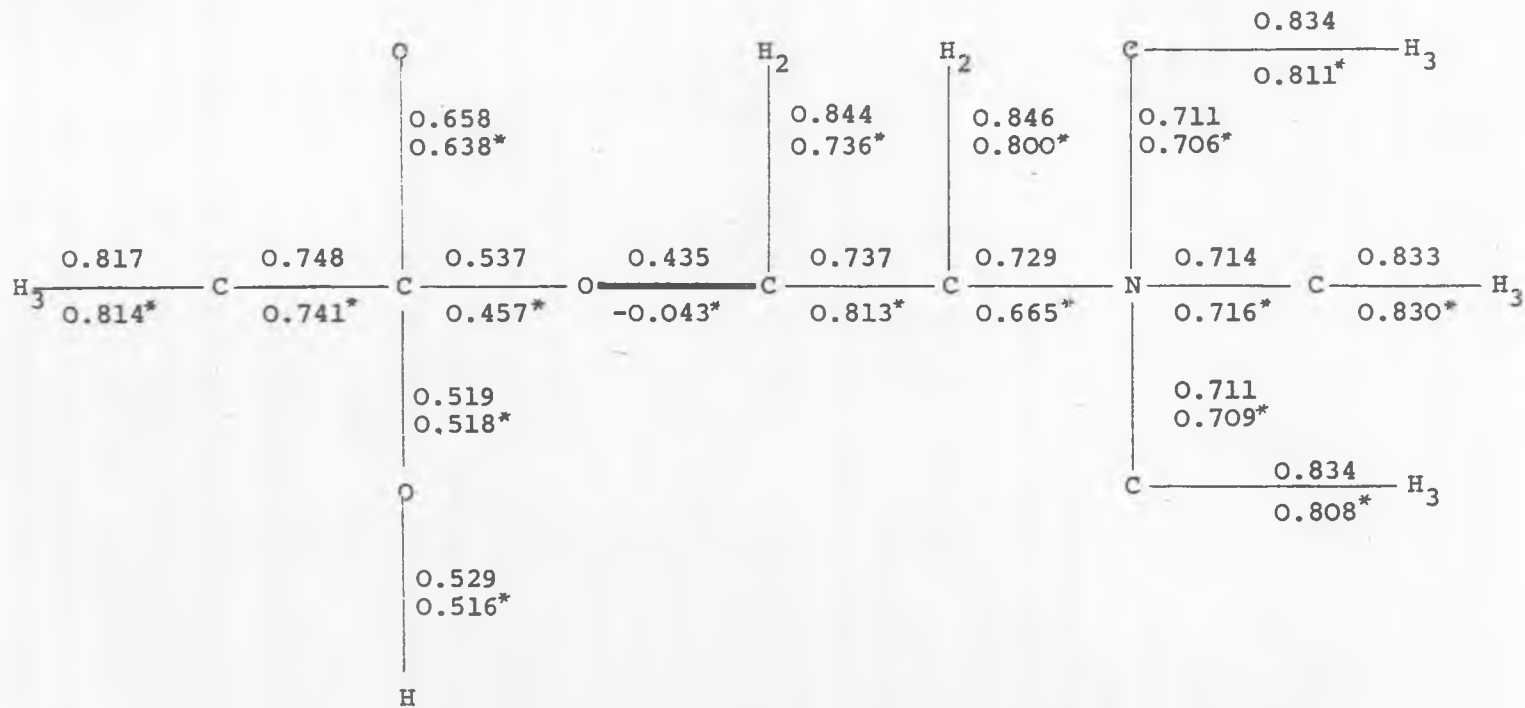
Az enzimes OH-csoport jelenléte az acetilcholin töltéseloszlását és overlap populációit szignifikánsan az első gerjesztett állapotban változtatja meg:

- (a) az elektrondonor jellegű enzimes OH -csoport jelenléte megváltoztatja az acetilcholin molekula első gerjesztett állapotára szignifikánsnak tekintett CT -jellegű töltésváltozás kialakulását; és
- (b) megszünteti az acetilcholinban az észteres oxigén és cholin-szén közötti észterkötést.

A IV. Táblázatban az ecetsav és cholin atomi pályákra lebontott töltéseloszlását adjuk meg alapállapotban és első gerjesztett állapotban. Az előzőekben a 2. ábra tárgyalásánál megjegyeztük, hogy a nettó össztöltések alapján úgy tűnik, hogy első gerjesztett állapotban az ecetsav és a cholin töltéseloszlása olyan nagy mértékben tér el az acetilcholin első gerjesztett állapotának a töltéseloszlásától, hogy a kettő kapcsolatáról semmit sem tudunk mondani. A IV. Táblázatban a $2p_z$ nettó töltéseknél zárójelben feltüntetettük az acetilcholin megfelelő $2p_z$ nettó töltéseit /az acetilcholin atomi pályákra lebontott töltéseloszlását a Pullman-féle dipozitív kötéshasadási elv tárgyalása során [1] -ben adtuk meg részletesen a IV. és V. Táblázatokban/. Láthatjuk, hogy annak ellenére, hogy az össztöltések eloszlása döntő módon más az ecetsavban és a cholinban, mint az acetilcholinban, a pi-elektron eloszlásnak megfelelő $2p_z$ töltéseloszlás csaknem tökéletesen azonos. Ezt a tény az itt közölt tárgyalásmód helyessége mellett tanuskodó egyik érvnek tekintjük, ugyanis talán ebből tűnik ki legjobban, hogy az ecet-



4. ábra. Az acetilcholin- OH komplex nettó össztöltései alapállapotban és első gerjesztett állapotban /a csillagozott értékek az első gerjesztett állapotra vonatkoznak/.



5. ábra. Az acetilcholin-OH komplex overlap populációi alapállapotban és az első gerjesztett állapotban /a csillagozott értékek az első gerjesztett állapotra vonatkoznak/.

sav O_9 oxigénje vesz részt az acetilcholin észterkötésében. A cholin alkoholos O_{ch} atomjának más a hibrid-szerkezete, mint az O_9 karboxil oxigénnek.

A IV. Táblázattal kapcsolatban még egy nagyon fontos körülményre szeretnénk rámutatni. Azt már hangsúlyoztuk, hogy a C_2 karboxil-szén a CT átmenet kulcs-atomja, első gerjesztett állapotban ez az atom veszi fel a csaknem egy elektronegységnyi töltést, azt viszont még nem emeltük ki, hogy az elektronfelvétel a kulcs-atomon belül is szinte teljesen egy atomi pályára, a pi-elektron pályájának megfelelő $2p_z$ atomi pályára lokalizálódik. A IV. Táblázatból láthatjuk, hogy az acetilcholinnál a zárójelben közölt $2p_z$ atomi pálya töltésváltozása az alapállapotból az első gerjesztett állapotba történt átmenetkor $1.158 - 0.325 = 0.833$ elektronegység, ami megfelel a C_2 szénre már az előzőekben jellemzőnek kimutatott nettó töltésváltozásnak, a 0.829 -nek. Azt is láthatjuk, hogy az ecetsav C_2 szénjén az $1.158 - 0.323 = 0.835$ elektronegység töltésváltozás a $2p_z$ atomi pályán nagyságrendileg azonos ezzel a változással. A különbséget mindössze az jelenti, hogy az ecetsavnál egy "közönséges" első gerjesztett állapotba való átmenet történt, az acetilcholinnál viszont egy CT átmenet játszódott le.

Végezetül az V. Táblázatban az acetilcholin-OH komplex atomi pályákra lebontott töltéseloszlását adjuk meg alapállapotban és első gerjesztett állapotban. Ez a Táblázat tökéletesen annak felel meg, amit az előzők alapján várunk: a két állapot töltéseloszlása egyrészt az acetyl-csoporton, másrészt pedig a cholin alifás C_3-C_4 kötésén belül nem az acetilcholinra jellemző szignifikáns CT átmenet szerint változik meg, hanem az összes eddigtől eltérő, minőségileg új strukturát mutat. Láthatjuk, hogy a C_2 karboxil-szén $2p_z$ pályájára, vagyis a szigma-donor hatást lokalizáló kulcs-atom kulcs-pályájára fejt ki CT átmenetet gátló hatását az enzim elektron-donor csoportja.

4. Az acetilcholin hidrolízisének CT modellje

Az acetilcholin észter elektronszerkezetének részletes elemzése alapján tehát arra a következtetésre jutottunk, hogy az észter a CH_3COO pi-elektron akceptor tulajdonságú acetyl-csoportból és a $/CH_2/2N/CH_3/3$ szigma-elektron donor tulajdonságú cholin-csoportból épül fel úgy, hogy a molekulán belül az acetyl-csoport és a cholin-csoport két elszigetelt csoportnak tekinthető, amennyiben az elektrongerjesztési folyamatokban döntő szerepet játszó legfelső betöltött és legalsó üres energiaszinteket vizsgáljuk /I., II. és III. Táblázat/.

IV. Táblázat

Az extended Hückel módszerrel kapott töltések Mulliken-féle overlap populáció alapján az ecetsav és cholin alapállapotában és az első gerjesztett állapotban /a molekulák számozását l. az l. ábrán/

Atom	2s	2p _x	2p _y	2p _z	2p _z nettó	Össztöltés
C ₁	1.083	1.012	1.078	1.044	-0.044 (-0.044)	4.218
C ₂	0.900	0.688	0.385	<u>0.323</u>	+0.677 (+0.675)	2.297
O ₉	1.692	1.617	1.740	1.911	+0.089 (+0.092)	6.960
O ₁₀	1.765	1.919	1.796	1.842	-0.842 (-0.841)	7.321
C ₁ [*]	1.079	0.587	1.078	1.054	-0.054 (-0.053)	3.797
C ₂ [*]	0.857	0.462	0.385	<u>1.158</u>	-0.158 (-0.158)	2.862
O ₉ [*]	1.688	1.568	1.726	1.956	+0.044 (+0.048)	6.938
O ₁₀ [*]	1.764	1.751	1.792	1.920	-0.920 (-0.920)	7.226
C ₃	1.061	0.463	0.977	1.087	-0.087 (-0.090)	3.588
C ₄	1.076	0.726	0.958	1.059	-0.059 (-0.059)	3.819
C ₅	1.060	1.037	1.016	0.836		3.948
C ₆	1.060	1.037	1.016	0.836		3.948
C ₇	1.057	1.018	0.771	1.070		3.916
N ₈	1.401	1.216	1.210	1.213		5.040
O _{ch}	1.732	1.372	1.994	1.997	+0.003	7.095
C ₃ [*]	1.072	0.960	0.659	1.087	-0.087 (-0.090)	3.778
C ₄ [*]	1.074	0.783	0.754	1.059	-0.059 (-0.059)	3.670
C ₅ [*]	1.060	1.037	0.988	0.837		3.922
C ₆ [*]	1.060	1.037	0.988	0.837		3.922
C ₇ [*]	1.054	0.996	0.740	1.070		3.859
N ₈ [*]	1.401	1.255	1.133	1.213		5.002
O _{ch} [*]	1.736	1.571	1.953	1.997	+0.003	7.257

^{*} = első gerjesztett állapothoz tartozó értékek; zárójelben az acetylcholin megfelelő 2p_z nettó töltései állnak./

V. Táblázat

Az acetilcholin-OH alapállapotában és az első gerjesztett állapotban az extended Hückel módszerrel kapott töltések Mulliken-féle overlap populáció alapján /a molekulák számozását l. az l. ábrán/

Atom	2p	2p _x	2p _y	2p _z	2p _z nettó	Össztöltés
C ₁	1.100	1.046	1.079	1.083	-0.083	4.307
C ₂	0.805	0.720	0.379	<u>0.385</u>	+0.615	<u>2.289</u>
C ₃	1.069	0.447	0.980	1.097	-0.097	3.592
C ₄	1.076	0.726	0.957	1.059	-0.059	3.817
C ₅	1.060	1.037	1.016	0.836		3.948
C ₆	1.060	1.037	1.016	0.836		3.948
C ₇	1.057	1.018	0.771	1.070		3.916
N ₈	1.401	1.216	1.210	1.213		5.040
O ₉	1.765	1.586	1.796	1.985		7.133
O ₁₀	1.781	1.960	1.925	1.839		7.504
O ₁₁	1.731	1.947	1.614	1.819		7.111
C ₁ [*]	1.100	1.048	1.080	1.083	-0.083	4.311
C ₂ [*]	0.805	0.738	0.468	<u>0.388</u>	+0.612	<u>2.399</u>
C ₃ [*]	1.085	0.978	0.980	0.839	+0.161	3.882
C ₄ [*]	1.077	0.783	0.967	0.972	+0.028	3.799
C ₅ [*]	1.059	1.032	0.916	0.835		3.841
C ₆ [*]	1.059	1.031	0.905	0.835		3.830
C ₇ [*]	1.057	1.021	0.773	1.065		3.916
N ₈	1.401	1.256	1.210	1.205		5.072
O ₉ [*]	1.771	1.737	1.814	1.950		7.272
O ₁₀ [*]	1.781	1.953	1.928	1.838		7.500
O ₁₁ [*]	1.732	1.946	1.616	1.820		7.113

/A csillagozott értékek az első gerjesztett állapotra vonatkoznak./

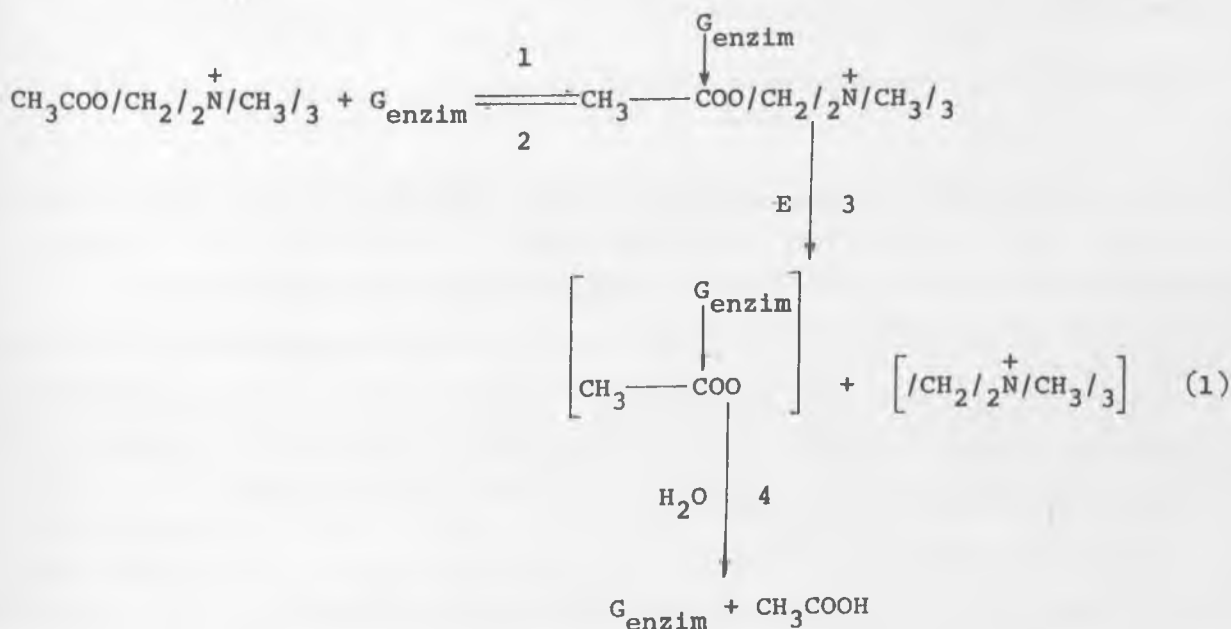
Az acetilcholin első gerjesztett állapotát a pi-elektron akceptor és a szigma-elektron donor elszigetelt csoportok közti intramolekuláris töltés-átvivő kölcsönhatás /intramolecular charge-transfer /CT/ interaction between pi acceptor and sigma donor island groups [11] / stabilizálja.

A CT kölcsönhatásban a cholin alifás C₃-C₄ kötés szigma-elektron donor-hatása az acetyl akceptor csoporton belül főképpen a C₂ karboxil-szén 2p_z pi-elektron atomi pályáján lokalizálódik /2. és 3. ábra, valamint a IV. Táblázat/.

Az acetilcholinnál a cholinészteráze hidrolizáló enzimnek nevezett enzim elektrondonor szerin-OH hatócsoportja meggátolja, hogy az acetilcholin első gerjesztett állapotát stabilizáló CT kölcsönhatás végbe-menjen, ezért az acetilcholin O₉-C₃ észterkötése elszakad /4. és 5. ábra/.

Az enzim elektrondonor hatócsoportja a CT átmenetben a kulcs-atom szerepét játszó C₂ karboxil-szén 2p_z pályájára, vagyis a pi-elektron akceptor hatásban kulcs-szerepet játszó pi atomi pályára fejt ki CT átmenetet gátló hatását /V. Táblázat/.

Összefoglalóan az acetilcholin hidrolitikus kétéshasadását a következőképpen vázolhatjuk / (1) reakcióegyenlet-rendszer és VI. Táblázat/:



ahol

G_{enzim} = az enzim elektrondonor hatócsoportja; és

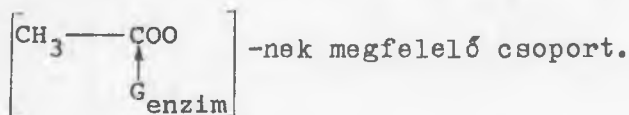
E = az első elektrongerjesztési energia nagyságának megfelelő energiamennyiség.

VI. Táblázat

Az ecetsav, cholin és acetilcholin molekulákat alkotó csoportok nettó össztöltései /Mulliken overlap populáció alapján/

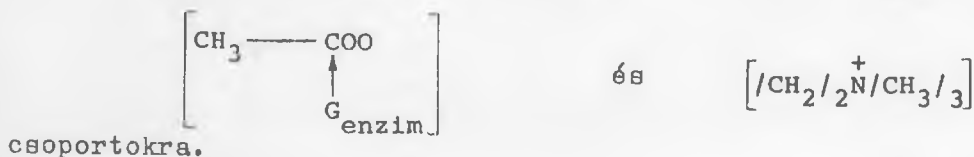
Csoport	Ecet-sav	Ecet-sav*	Cholin	Cholin*	ACh	ACh*	EACH	EACH*
CH ₃ CO	+0.423	+0.397			+0.432	-0.510	+0.121	+0.006
CH ₃ COO	-0.537	-0.541			-0.579	<u>-1.545</u>	-1.012	-1.266
CH ₃ COO+OH							-1.571	<u>-1.841</u>
/CH ₂ / ₂			+0.823	+0.845	+0.838	+1.504	+0.833	+0.817
⁺ N/CH ₃ / ₃			+0.736	+0.936	+0.736	+1.038	+0.736	+1.023
/CH ₂ / ₂ ⁺ N/CH ₃ / ₃			+1.559	+1.781	+1.574	<u>+2.542</u>	+1.569	<u>+1.840</u>

* az első gerjesztett állapotra vonatkozik; ACh = acetilcholin; EACH = acetilcholin-OH komplex; CH₃COO+OH = az (1)-es reakcióegyenletben



A VI. Táblázatból láthatjuk, hogy abban az esetben, amikor nincs jelen az enzim elektrondonor hatócsoportja, az acetilcholin két elszigetelt csoportja között CT átmenet van, a molekula nem hidrolizál, a

$[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ $[\text{/CH}_2/\text{/}_2\text{N}^+/\text{CH}_3/\text{/}_3]^+$ ionos jellegű rezonancia-szerkezet stabilis. Az elektrondonor hatócsoport jelenlétében viszont az első elektrongerjesztési energia nagyságának megfelelő energiamennyiség felvételével lejátszódik az (1)-es reakcióegyenlet 3. lépése, az acetilcholin széthasad a



Mivel az (1)-ben a 3. és 4. lépés a kísérletek tanúsága szerint körülbelül 100 mikroszekundum alatt megy végbe, egy gerjesztett állapot élet-tartama pedig 10^{-7} szekundum nagyságrendű, a 3. lépésnek - amelynek a sebességét eddig nem sikerült kísérletileg megállapítani - ez alatt a 10^{-7} szekundum alatt kell lejátszódnia, különben, amint ezt már [2]-ben is mondtuk, nem valósulhat meg a hidrolitikus szétesés.

5. Diszkusszió

Az 1. Bevezetésben azt mondtuk, hogy az acetilcholin molekula hidrolizisének extended Hückel közelítésben elvégzett vizsgálatát akkor tekinthetjük reális tárgyalásnak, ha ki tudjuk mutatni, hogy:

- (a) nem hanyagolhatjuk el a szigma elektronok szerepét;
- (b) nem feltétlenül tisztán kémiai reakcióról van szó akkor, amikor a folyamat végeredménye olyan, mintha egy észter hidrolizise játszódott volna le;
- (c) a hidrolizis tárgyalásánál elegendő, ha az enzimet egy elektron-donor hatócsoporthoz tekintjük.

Az elektronszerkezetek részletes elemzésével mindhárom kérdést sikerült megválaszolnunk, amennyiben kimutattuk, hogy:

- (a) a cholinnak - és ezen belül szignifikánsan az alifás C_3-C_4 kötésnek - szigma-elektron donor tulajdonsága van;
- (b) az észter hidrolizise azért játszódott le, mert az alkiles észterkötést stabilizáló CT átmenet gátolt;
- (c) az enzim szerepe mindössze annyinak bizonyult, hogy elektron-donor hatócsoporthoz révén meggátolta a CT átmenet létrejöttét.

Az itt közölt elemzés segítségével most már értelmezni tudjuk azt a feltevésünket is, amely szerint az acetilcholin $N^+/CH_3/3$ kationfejének a szerepe a hidrolizis folyamatában csak másodlagos [2], tehát a hidrolizis abban az esetben is az előzőekben közölt módon megy végbe, amikor a metil-csoportokat hidrogénnel helyettesítjük. A cholin elszigetelt szigma-donor csoportján belül a CH_3 metil-csoportok szerepe mindössze annyi, hogy megnövelik a donor erősségét [11]. Ezek szerint nincs szükségünk arra, hogy az acetilcholin hidrolitikus szétesésének rendkívül nagy sebességét azzal magyarázzuk, hogy a cholinészteráze enzim - vagy más szerzők szerint a receptor - valamilyen elektrosztatikus /ez felel meg a Nachmanson-féle képnek [12]/, vagy van der Waals-szerű /ez a Barlow-féle felfogás [13]/

kapcsolatba lép a kation-fejvel. A kation-fej szerepe tehát a CT erőkkel kapcsolatos, amint ezt Inouye [14] tőlünk teljesen eltérő alapokon 1963-ban közölte, amennyiben a cholinban az alifás rész donor-hatását növeli, illetve csökkenti.

Mielőtt az Ach hidrolizisével foglalkozó tárgyalást befejeznénk, tegyük fel a következő kérdést: miért kell az acetilcholinnak hidrolizálnia? Neumann János szerint [15] az idegrendszeren áthaladó folyamatok jellegüket ismételten digitálisról analógra és analógról digitálisra változtatják. Az idegrendszernek az idegimpulzusokkal kapcsolatos digitális része és a kémiai átalakulásokkal vagy izomösszehuzódásból eredő mechanikai elmozdulásokkal kapcsolatos analóg része megfelelő váltakozás révén vegyes jellegűvé teszi az idegrendszer működését. Az idegrendszer működésében véleményünk szerint az acetilcholin molekula képvisel egy digitális elemet. Az acetilcholinnak minden idegimpulzusra csak egyértelmű felelete van: igen vagy nem. Az "igen" az első charge-transfer típusu gerjesztett állapot létrejötté. Az ezzel kapcsolatos elektromos feszültségimpulzusok kiváltása képezi a folyamat analóg részét a neuronban. Mivel a digitális elem pontos és egyértelmű logikai döntéseket hoz, nagy "emlékező tehetsége" van, ezt képviseli a két elszigetelt donor-akceptor csoport. Az acetilcholin "nem" válaszának felel meg az acetilcholin hidrolizise, amikor "emlékezetében tartva" az elszigetelt csoportokat, az alkil-kötés mentén hasad szét. A "nem" válasz az idegrendszer reverzibilis működését biztosítja, vagyis ez teszi lehetővé, hogy egyrészt az idegimpulzus egyirányban "értelmesen" haladjon tovább az idegsejtet alkotó sejtest tengelyfonalai mentén és ne lépjen fel a feszültségimpulzus tér zavaró jellegű visszacsatolása, másrészt ezzel áll vissza a tengelyfonalak mentén és a szinapszisoknál az eredeti kiindulási állapot. Az acetilcholinnak az idegimpulzus felvételében és továbbításában játszott szerepével következő dolgozatunkban foglalkozunk részletesebben.

Végezetül megjegyezzük, hogy Mulliken az elektrondonorok és akceptorok közti kölcsönhatásokat tárgyaló nagy összefoglaló cikkében [11] az I. Táblázatban osztályokba sorolva adja meg a különböző típusu donorokat és akceptorokat. Ennek a besorolásnak az értelmében a C_3-C_4 kötést "sacrificial" szigma-donor csoportként kell besorolnunk a megfelelő rublikába RAI formában /ahol az R^+ -szal utalunk arra, hogy az alifás $/Al/$ csoport valamilyen kation-fejhez kapcsolódik/, a $-COOR$ karboxil-csoport pedig már eleve szerepel a "sacrificial" "intramolecular pi acceptor island" csoportok között.

Köszönetnyilvánítás

Őszinte köszönetemet szeretném kifejezni Dr. Kiss Istvánnak és Dr. Kósa-Somogyi Istvánnak, akik lehetővé tették a munka elvégzését, valamint Farkas Mariannak /MTA Kis.Orvostud.Kut.Int./, aki először hívta fel figyelmemet az acetilcholinra.

I r o d a l o m

- [1] Hegyháti M. és Farkas M.: KFKI Közl., 17, 11 /1969/
- [2] Farkas M. és Hegyháti M.: KFKI Közl., 17, 23 /1969/
- [3] Hegyháti M. és Farkas M.: Az acetilcholin hidrolízisének vizsgálata extended Hückel módszerrel, Magy.Kém.Egy. tartott előadás /1969. márc./
- [4] Kosower, E.M.: "Molecular Biochemistry", McGraw-Hill, New York, 1962
- [5] Bender, M.L.: Chem.Revs., 60, 53 /1960/
- [6] Pullman, B. and Pullman, A.: "Quantum Biochemistry", Wiley, New York, 1963
- [7] Ronwin, E.: Enzymologia, 16, 81,179 /1953-1954/
- [8] Malrieu, J.P. et Pullman, B.: Theoret. chim. Acta /Berl./, 2, 293 /1964/
- [9] Watanabe, K.: J.Chem.Phys., 26, 542 /1957/
- [10] Cook, D.: J. Amer. Chem. Soc., 80, 49 /1958/
- [11] Mulliken, R.S.: J.Chim. Phys., 61, 20 /1964/
- [12] Nachmansohn, D.: "Chemical and Molecular Basis of Nerve Activity", Academic Press, New York, 1959
- [13] Barlow, R.B.: "Chemical Pharmacology", Menthuen, London, 1955
- [14] Inouye, A., Shinagawa, Y. and Takaiishi, Y.: Arch. int. Pharmacodyn., 145, 546 /1963/
- [15] Neumann J.: "A számológép és az agy", Gondolat, 1964.

Érkezett: 1969. nov. 10.

KFKI Közl., 17.évf. 6.szám, 1969.

A NEDVESSÉGTARTALOM HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA AZ ÁTÜTÉSI FESZÜLTSEGRE

Irta: Berecz György

Összefoglalás

Átütési vizsgálatokat végeztünk különböző abszolút nedvességtartalmu és nyomásu gázban, különböző geometriai elrendezések mellett. Vizsgálatainkat kiterjesztettük az EG-2 Van de Graaff generátorra is és meghatároztuk a gyorsító üzeme szempontjából kívánatos szigetelőgáz-nedvességtartalom viszonyokat.

Bevezetés

A Van de Graaff generátorok feszültségbirására a geometriai kialakításán túl a szigetelőgáz villamosszilárdsága gyakorol döntő befolyást; a szigetelőgáz villamosszilárdságát pedig - nyomás és a gázkeverék összetételétől eltekintve - annak por- és nedvességtartalma határozza meg. A nagynyomású gázok szigetelőképesége jól ismert [1]. A portartalom hatását pedig másutt [2] részletesebben megvizsgáltuk ez alkalommal kizárólag a gáz nedvességtartalmának az átütési feszültségre gyakorolt befolyásával foglalkozunk.

A gáz nedvességtartalmának hatását az átütési szilárdságra több szerző vizsgálta - többek között [3], [4]. E vizsgálatok részben ellentmondó eredményeket szolgáltatottak, részben nem terjedtek ki nyomás alatti viszonyok vizsgálatára.

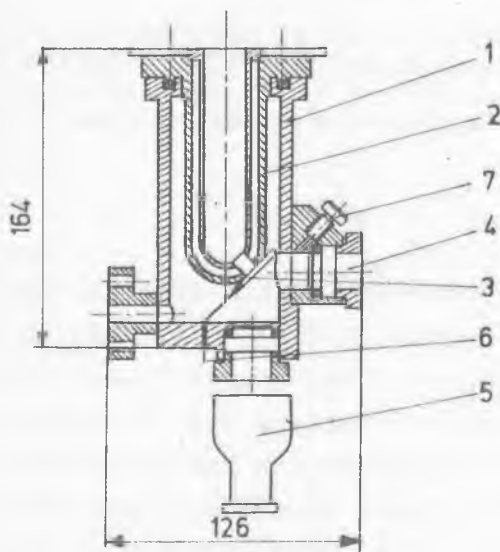
Jelen munkánkban ismertetjük az átütési szilárdság változását a nedvességtartalom és a nyomás függvényében saját méréseink alapján. Tekintettel a Van de Graaff generátor üzemi viszonyaira, a nedvességtartalom hatását az abszolút nedvességtartalom [g/kg] függvényében vizsgáltuk.

A mérési eredmények közzlése előtt bemutatunk egy nyomás alatt működő, az abszolút nedvességtartalom meghatározását szolgáló mérőberendezést. Végezetül ismertetjük az EG-2 Van de Graaff generátorban végzett gázszáritás eredményeit és annak hatását a generátor feszültségbirására.

I. A nedvességtartalom mérése

A gázkeverék nedvességtartalmának meghatározásához - szovjet konstrukció alapján [5] , annak továbbfejlesztésével - a harmatpont hőfokát mérő berendezést alkalmaztunk. A berendezés elvi vázlatát az 1. ábrán mutatjuk be.

1. Test
2. Hengeres tartály
3. Tükör
4. Ablak
5. Égőtartó
6. Hőelemvezeték
7. Oblitószelep



1. ábra

A harmatpont észlelésére szolgáló tükröt egy $p_{\max} = 20$ ata nyomásra méretezett házban helyeztük el. A tükröt alulról 6V/15W autóizzóval világítjuk meg és egy észlelőablakon keresztül végezhetjük a megfigyelést. A tükrő hűtése érdekében a tükröt tartó hengeres edénybe folyékony levegőt töltünk. A tükrő hőmérsékletét a tükrő peremébe forrasztott réz-konstantán hőelemmel mérjük.

A mérésnél nehézséget jelent a tükrő egyenlőtlen hűlése. A hőátadás és a hővezetés következtében a tükrő peremébe forrasztott thermoelemmel mért hőfok általában magasabb, mint a tükrő teljes felületének egyidejű átlaghőmérséklete. Így a tükrő felületén megjelenő párasodás pillanatában leolvasott hőmérséklet általában magasabb, mint a

harmatponthoz tartozó tényleges hőfok; ezért van szükség a nedvességmérő hitelesítésére.

A hitelesítés szabadtéren közvetlen hőmérsékletméréssel vagy psychrometrikus nedvességméréssel történő összevetéssel történhet. Tekintettel arra, hogy $p > 1$ ata esetén a nedvességmérő hitelesítésére konstrukciós okok miatt közvetlen mérésre nincs lehetőség, ezért ismert abszolút - és relatív - nedvességtartalmu gázokban végeztük el nyomás alatt a hitelesítést. Erre két lehetőség kínálkozott; vagy telített sók oldatai segítségével állítottunk elő ismert relatív-nedvességtartalmu gázokat [6] , vagy pedig a 100 % relatív-nedvességtartalmu palackgázt expandáltatva kiszámítottuk az expandáltatott gáz abszolút nedvességtartalmát.

Az expandált gáz nedvességtartalmának számítás útján történt meghatározását méréssel is ellenőriztük oly módon, hogy a számított értékeket ösz-

szevetettük ugyancsak palackgázzal folytatott mérésekkel, amikor is CaCl_2 - on keresztül áramoltatva a palackgázt súlymérés segítségével határoztuk meg a gáz nedvességtartalmát és a két módszer teljes egyezést mutatott.

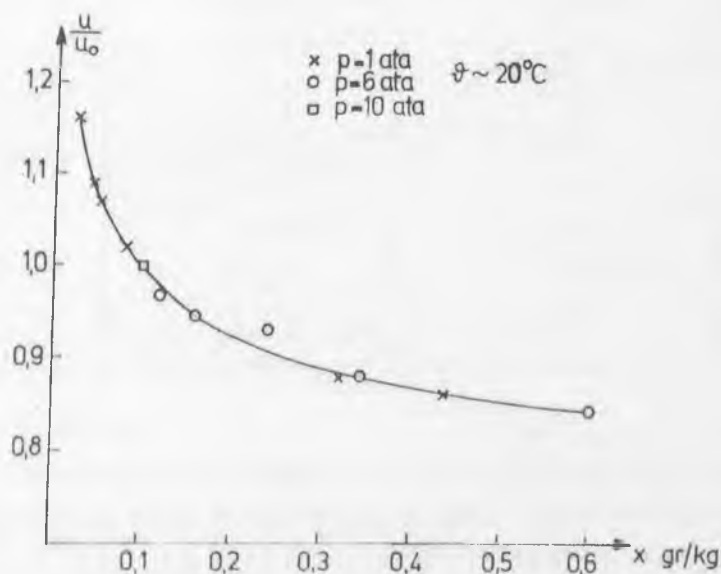
A fenti módszerekkel a hitelesítést -50°C harmatpont értékig végeztük el 1-15 ata nyomástartományban. Azt találtuk, hogy a mért és a valódi harmatpont értékek eltérése a hűtőedény kiképzésétől, azaz a hűtés intenzitásától függ és a nyomástól független. A hűtőedény megfelelő kiképzésével el lehetett érni azt, hogy a mért és a valódi értékek egybeessenek.

II. Átütési vizsgálatok

A gáz $/\text{N}_2/$ abszolút-nedvességtartalmának változtatásával átütési vizsgálatokat végeztünk részben homogén, részben erősen inhomogén térben. A gáz abszolút nedvességtartalmát a mérőtér fogatba elhelyezett P_2O_5 -tel változtattuk, míg a nedvességtartalom mértékét az előzőekben ismertetett nedvességmérővel határoztuk meg.

a/ Homogén tér

Sikkal és $D=60$ mm átmérőjű Rogowsky-elektóddal megvalósított homogén térben, $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ gázhőmérsékleten és $p = 1; 6$ és 10 ata nyomáson végeztünk méréseket. A mérések során az elektród-távolság $d = 14$ mm volt. A mérési eredményeket az I. Táblázat és a 2. ábra tartalmazza. A mérési



2. ábra

I. Táblázat

p [ata]	x [g/kg]	U _{átüt} [kV]	$\frac{U}{U_0}$
1	0,024	6,6	1,16
	0,04	6,2	1,09
	0,049	6,1	1,07
	0,1	5,7	1,00
	0,75	4,7	0,83
	1,6	4,55	0,80
	4,4	4,45	0,78
	8,1	4,4	0,77
	14,8	4,4	0,77
6	0,1	26,6	1,00
	0,12	25,8	0,97
	0,16	25,2	0,95
	0,24	24,7	0,93
	0,34	23,4	0,88
	0,60	22,3	0,84
	0,73	22,0	0,83
	2,46	21,0	0,79
10	0,08	37,8	1,02
	0,10	37,1	1,00
	0,32	32,8	0,88
	0,44	31,8	0,86
	1,48	29,7	0,80

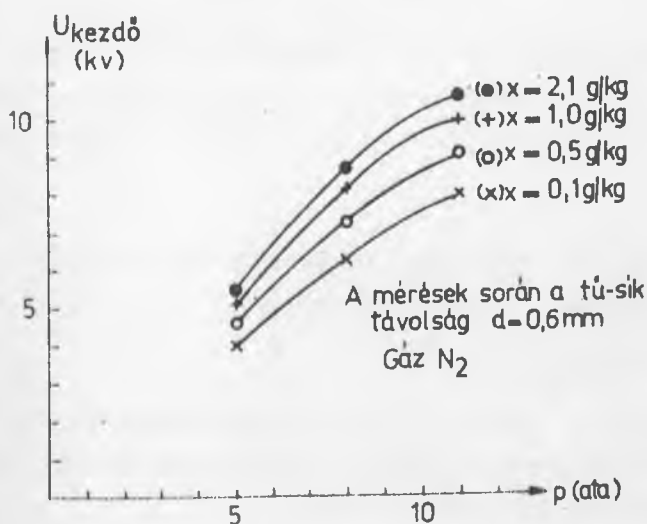
adatok szerint az átütési szilárdság az abszolút nedvességtartalom csökkenésével erőteljesen növekszik. Ezt a növekedést mind a táblázatban, mind pedig az ábrán az U/U_0 viszonyzámmal mutatjuk be, ahol U a vizsgált nedvességtartalom esetén az átütési feszültség, U_0 pedig az $x_0 = 0,1$ g/kg értékű abszolút nedvességtartalomhoz tartozó átütési feszültség, mely vi-

szonyszámra a mérések kényelmes kiértékelhetősége miatt esett a választásunk. A mérési adatok kiértékelése szerint az U/U_0 viszony értéke a nyomástól független és kizárólag a gáz abszolút-nedvességtartalmától függ.

b/ Inhomogén tér

Inhomogén térben végzett vizsgálatainkat részben tü-sik, részben pedig gömb-gömb elrendezés mellett végeztük el.

1/ A tü-sik elrendezés esetén negatív polaritású tüt helyeztünk el pozitív polaritású sikkal szemben és egy-egy mérés esetében nemcsak az átütési feszültség változását vizsgáltuk a gáz nedvességtartalmának és nyomásának függvényében, hanem minden esetben felvettük a koronakisülés teljes $I = f(U)$ karakterisztikáját és megfigyeléseket végeztünk a karakterisztika alakulására vonatkozóan is. E tekintetben az egyik legszámottevőbb észrevételünk az, hogy míg az átütési feszültség százalékos változása a vizsgált átütési távolságok mellett a nedvességtartalom függvényében teljesen megegyezik - amint azt a későbbiekben bemutatjuk - a homogen térben végzett mérések eredményeivel, addig a koronakisülés kezdő feszültsége növekvő nedvességtartalom mellett nő, amint az a 3. sz. ábrán látható.



3. ábra

Mint ismeretes, a koronakisülés árama a feszültség függvényében

$$I = k \left[\frac{\Delta U}{d} \right]^m \quad (1)$$

egyenlet szerint változik, ahol

- I [μA] a koronaáram;
- k arányossági tényező;
- $\Delta U = U_{\text{anód}} - U_{\text{kezdő}}$ [kV] és
- d [cm] a tü-sik rávolság.

Negatív tü - pozitív sik elrendezésű koronakisülések karakterisztikájának két szakasza van;

az első szakaszban az 1. egyenletben szereplő m kitevő értéke 2, míg a második szakaszban ugyanez a kitevő 3/2 értéket vesz fel. A két szakasz határát $\left(\frac{\Delta U}{pd} \right)_n$ jelzőszámmal jellemezhetjük, mely jelzőszám értékét méréseink során ugyancsak a gáz nedvességtartalmától függőnek találtuk. A

mért értékeket a II. Táblázatban mutatjuk be. E méréseket N_2 gázban végeztük el.

II. Táblázat

Abszolút nedvességtartalom [g/kg]	$\left(\frac{\Delta U}{pd}\right)_n$ [kV/cm ata]
0,1	1,4
0,5	1,55
1,0	1,75
2,1	2,20

A II. Táblázat adatai arra utalnak, hogy száraz gázközegben a koronaáram kevésbé meredeken növekszik a feszültség függvényében, mint nedvesebb gáz esetében.

A koronakisülés áramát a nedvességtartalom nemcsak az m kitevő változásának az előzőekben tárgyalt változása miatt befolyásolja, hanem méréseink és azok kiértékelése alapján megállapítható, hogy a K tényező is nedvességfüggő.

Pozitív csucs - negatív sík esetében, N_2 -ben végzett méréseink kapcsán végeztük el a fenti kiértékelést. A kiértékeléshez a

$$K = K_0 f(x)$$

kifejezést használtuk fel, ahol K_0 a K tényező $x = 0,6 \text{ g/kg}$ nedvességtartalomhoz tartozó értéke és $f(x)$ a nedvességtartalomtól függő arányossági tényező. A kiértékelés adatait a III. Táblázat tartalmazza.

A mérési adatok szerint az átütési szilárdság inhomogén tér esetében is - a homogén térben mért adatokkal egyezően - erőteljesen növekszik az abszolút nedvességtartalom csökkenésével. Ezt a változást ez esetben is az U/U_0 viszonyozással mutatjuk be a mérési eredményekkel együtt a IV. Táblázatban, ahol U a vizsgált nedvességtartalom esetén az átütési feszültség, U_0 pedig az $x = 0,1 \text{ gr/kg}$ értékű abszolút nedvességtartalomhoz tartozó átütési feszültség.

III. Táblázat

x [g/kg]	f(x)
0,25	2,2
0,34	1,5
0,6	1,0
1,4	0,7
8,0	0,38

A IV. Táblázatban közölt mérések során N_2 gázközegben a tü-sík távolság $d = 0,6$ mm, a gáz hőmérséklete pedig $\vartheta = 20^\circ C$ volt.

IV. Táblázat

P [ata]	x [g/kg]	$U_{\text{átüt}}$ [kV]	$\frac{U}{U_0}$
5	0,1	16,5	1,0
	0,5	14,2	0,86
	1,0	13,3	0,81
	2,1	13,0	0,79
8	0,1	21	1,0
	0,5	18	0,86
	1,0	17	0,81
	2,1	16,4	0,78
11	0,1	25	1,0
	0,5	21	0,84
	1,0	20	0,80
	2,1	20	0,80

2/ Méréseket végeztünk gyengén inhomogén térben gömb-gömb elrendezés mellett is. Méréseinket $D = 5$ cm átmérőjű gömbökkel $d = 1,8$ mm átütési távolsággal, $p = 13,5$ ata nyomáson végeztük el. Az átütési vizsgálatok 100 % relatív-nedvességtartalmu N_2 gázban történtek oly módon, hogy az abszolút nedvességtartalom változását különböző gázhőmérsékletek előállításával idéztük elő. A mérési eredményeket az V. Táblázat tartalmazza. A mérési adatok alapján megállapítható, hogy a fenti feltételek mellett - konstans relatív-nedvességtartalom esetén - a gázhőfok változtatásával előállított átütési feszültség az abszolút nedvességtartalom csökkenésével romlik és a gázhőfok növekedésével javul. A táblázatban szereplő p' [g/cm^2] a gáztérben jelenlévő vízgőz parciális nyomása.

V. Táblázat

ϑ [°C]	$U_{\text{átüt}}$ [kv]	p' [g/cm^2]	x [gr/kg]
- 15	40,0	1,69	0,085
- 10	40,0	2,65	0,13
- 5	40,5	4,10	0,21
- 0	40,5	6,23	0,31
+ 5	41,0	8,89	0,44
+ 10	41,0	12,51	0,63
+ 15	41,5	17,38	0,87
+ 20	41,5	23,83	1,19
+ 25	43,0	32,29	1,61
+ 30	44,0	43,25	2,16
+ 35	46,0	57,33	2,87

c/ Vizsgálatok az EG-2 tankgenerátorban

Az EG-2 jelű Van de Graaff gyorsítóberendezés többéves üzeme során mért abszolút nedvességtartalom, gázösszetétel és gázhőfok ismeretében meghatározhatók a nagyfeszültségű elektród / $\varnothing 900$ mm / és a tartály / $\varnothing 2000$ mm / közti átütésekhez tartozó paraméterek. Az összetartozó értékeket a VI. Táblázat tartalmazza. A táblázatban feltüntetett értékek 75 % N_2 és 25 % CO_2 gázkeverékhez tartoznak.

Annak érdekében, hogy a különböző gáznyomásokhoz tartozó értékek összevethetők legyenek és mivel a vizsgált nyomástartományban geometriai méretek és gázösszetétel mellett az átütési feszültség jó közelítésben arányos a nyomás négyzetgyökével; az átütési feszültség értékeit \sqrt{p} -vel redukáltuk. Az így nyert jelzőszámokkal a különböző gáznyomás mellett mért adatok összevethetővé váltak és az abszolút nedvességtartalom függvényében úgy aránylanak egymáshoz, ahogy az a 2. ábra adatai szerint várható volt.

VI. Táblázat

x [g/kg]	p [ata]	U _{átüt} [kV]	$\frac{U_{\text{átüt}}}{\sqrt{p}}$
0,05	9	2700	895
0,08	10	2700	855
0,10	9	2500	835
0,12	10	2600	820
0,13	8	2300	810
0,17	10	2500	790
0,22	12	2670	770

Összefoglalás és köszönetnyilvánítás

Az előzők során bemutatott mérési eredmények egyértelműen igazolják azt, hogy az átütési feszültség nagymértékben függ az abszolút nedvességtartalom változásától, mégpedig adott szikraköz esetén annál nagyobb feszültség érhető el, minél kisebb a szigetelőgáz abszolút nedvességtartalma. Ez az effektus különösen jelentős, ha $x < 0,1$ g/kg, viszont ha $x > 10$ g/kg az abszolút nedvességtartalomtól nem, vagy csak kismértékben függ az átütési feszültség.

A Van de Graaff generátorok üzemeltetése szempontjából a fenti adatok különös nyomatékkal aláhúzzák a gázszáritás szükségességét. Az N₂ palackokból lefejtett gáz abszolút nedvességtartalma $x \sim 2$ g/kg, aminek szigetelőképességéhez képest mintegy 30-35 %-os feszültségnövelés érhető el megfelelő $x \sim 0,05$ g/kg / száritás mellett.

Ezúton mondok köszönetet Kostka Pál tudományos munkatársnak értékes elvi megjegyzéseier, valamint a Gyorsító Laboratórium munkatársainak a mérések során nyújtott közreműködéséért.

I r o d a l o m

- [1] Kostka P.: Gáznemű szigetelőanyagok és szigetelések,
Elektrotechnika, 58 évf. 1965. 4.sz. 136 o.
- [2] Berecz Gy.: A portartalom hatásának vizsgálata az átütési szilárdságra.
KFKI Közl., 2, 16.évf. /1968/
- [3] Rith, H.: Arch. Elektrotechn. 26, 219 /1932/
- [4] Goossens R.F.: CIGRE-Bericht 117 /1948/
- [5] Вальтер, А.К. и др.: Электростатические ускорители заряженных частиц,
Москва, 1963, стр. 242.
- [6] Lück W.: Feuchtigkeit 1964. Wien, 52.o.

ALKIL - PIKRIL - HIDRAZIL - SZÁRMAZÉKOK VIZSGÁLATA ESR MÓDSZERREL

Irták: Erő Jánosné és Hegyháti Magdolna

Összefoglalás

Kísérletileg vizsgáltuk alkil-szubsztituált DPPH származékok ESR spektrumát, és spektrum szintetizálással meghatároztuk a fő hasadási állandók pontos értékét. Az etil-származék spektrumának hőmérsékletfüggéséből számoltuk a metilén csoport gátolt oszcillációjának aktiválási energiáját: 910 cal/mol, és az egyensúlyi kötésszöveget: 103° .

A Hückel, McLachlan és Löwdin módszerrel végzett elméleti számítások a két nitrogén magon a spinsűrűség arány megfordulását mutatják.

Az α - α -difenil- β -pikril-hidrazil /DPPH/ az ESR módszer leggyakrabban használt és legtöbbször vizsgált standard stabil szabadgyöke. Oldatban a spektrum a N-atomok tripletjeinek vonalösszeolvadásából keletkezett kb. 1:2:3 intenzitáseloszlású kvintet. Csak a spektrum szintetizálásával lehetett megállapítani, hogy a két N-maghoz tartozó hiperfinom hasadási állandó aránya $a_{N1}/a_{N2} = 0,79 - 0,84$. Az egyik magot ^{15}N izotóppal helyettesítve bizonyították [1], hogy a nagyobb spinsűrűség a pikrilcsoporttal szomszédos N-atomon van. Több DPPH-származék spektrumában vizsgálták a hasadási állandók arányát a szubsztituensek minőségének és helyzetének függvényében [2]. Megállapították, hogy elektron-donor típusú csoport a fenilgyűrű p-helyzetében /ill. akceptorcsoport a pikrilgyűrűn/ növeli, ugyanakkor elektron akceptorcsoport a fenilgyűrűn csökkenti az a_{N1} hasadási állandót. A változás a szubsztituensek Hammet faktorával arányos. A vizsgált vegyületek esetén az arány értéke 0,5-0,85 között változott, míg a spektrum hossza - a hasadási állandók összege - közel azonos kb. 40 G körüli érték maradt, tehát helyettesítésnél a két N-magon lévő összes szabadelektron-sűrűség közel azonos, csupán a két mag közötti megoszlás aránya tolódik el. Mindezen méréseknél a gyűrű protonok okozta finomabb felhasadást [3] nem vették tekintetbe, mivel még a DPPH alapvegyület nagyfelbontású spektrumának is csak hozzávetőleges analízise szerepel az irodalomban [4].

Jelen dolgozatban a fenilgyűrű metil- és etilcsoporttal való kicserélése útján kapott alkil-pikril-hidrazil-származékok vizsgálatát ismertetjük /7. ábra/. A megváltozott spektrumhossz, vonalszám és intenzitáseloszlás az alkilcsoporttal történő kölcsönhatásra utal, az etil-spektrum hőmérsékletfüggése alapján pedig a csoport mozgásának természetéről vonhatunk le következtetést.

I. Kísérleti rész

Az anyagminta előállítása

Az alkil-pikril-hidrazil-származékok előállítását [5] cikkben ismertettük. A használt eljárás abban tért el az irodalomban ismerttől, hogy a nitrozált szekunder aminokat litium-alumínium-hidriddel redukáltuk, és a pikril-hidrazinból közvetlenül a mérések előtt ólom-dioxiddal oxidálva állítottuk elő a megfelelő hidrazil-gyököt. A metil- és etil-származék gyökös oldata lilásvörös, a dietil-származéké zöld színű volt, fény hatására a gyökök kb. egy nap alatt elbomlottak. A mérésekhez megfelelő anyagminta 10^{-3} - 10^{-4} mol/l koncentrációjú, 10^{-4} Hgmm-re leszivatott benzolos oldat volt. A hőmérsékletfüggés vizsgálatát toluol oldószerben végeztük.

A gyökök ESR spektrumát JES 3BX Jeol gyártmányu spektrométerrel vettük fel. Az alacsony hőmérséklet előállítását és szabályozását előző munkánkban ismertettük [6]. A 100 MH-es moduláció amplitudóját 1 G körüli értékre választottuk, így a gyűrű protonok okozta további finom felhasadást nem bontottuk fel, mivel a vonalbőség és vonalösszeolvadás miatt nem adott kiértékelhető információt.

A főhasadási állandók pontos értékének meghatározását szintetizált spektrumok segítségével végeztük el. E.W. Stone és A.H. Maki [7] programját átdolgozva, a kezdeti közelítő hasadási állandó értékeket addig változtattuk, míg a kísérleti és számított spektrumok eltéréseinek négyzetösszege a legkisebb volt. A fel nem bontott hf. hasadást Gauss-féle jelalakkal és megfelelő sávszélességgel vettük tekintetbe.

A metil-származékok kísérletileg felvett és számított spektruma az 1. ábrán látható. Az I. táblázatban a legjobb szintetizálásnál felhasznált főhasadási állandók értéket tüntettük fel.

Amint látható a spektrum vonalszáma /8/ és teljes hossza ~ 65 g/ megnövekedett az eddig ismert DPPH -származékokéhoz viszonyítva. Mindkét jelenséget a metilcsoport protonjaival való hiperkonjugációs kölcsönhatás-



1. abra

Metil-származék kísérleti és szintetizált spektruma

sal magyarázzuk. A spektrum nem mutat hőmérsékletfüggést, mivel a mérés hőmérséklet tartományában a csoport szabadon foroghat, tehát a protonok ekvivalensnek vehetők.

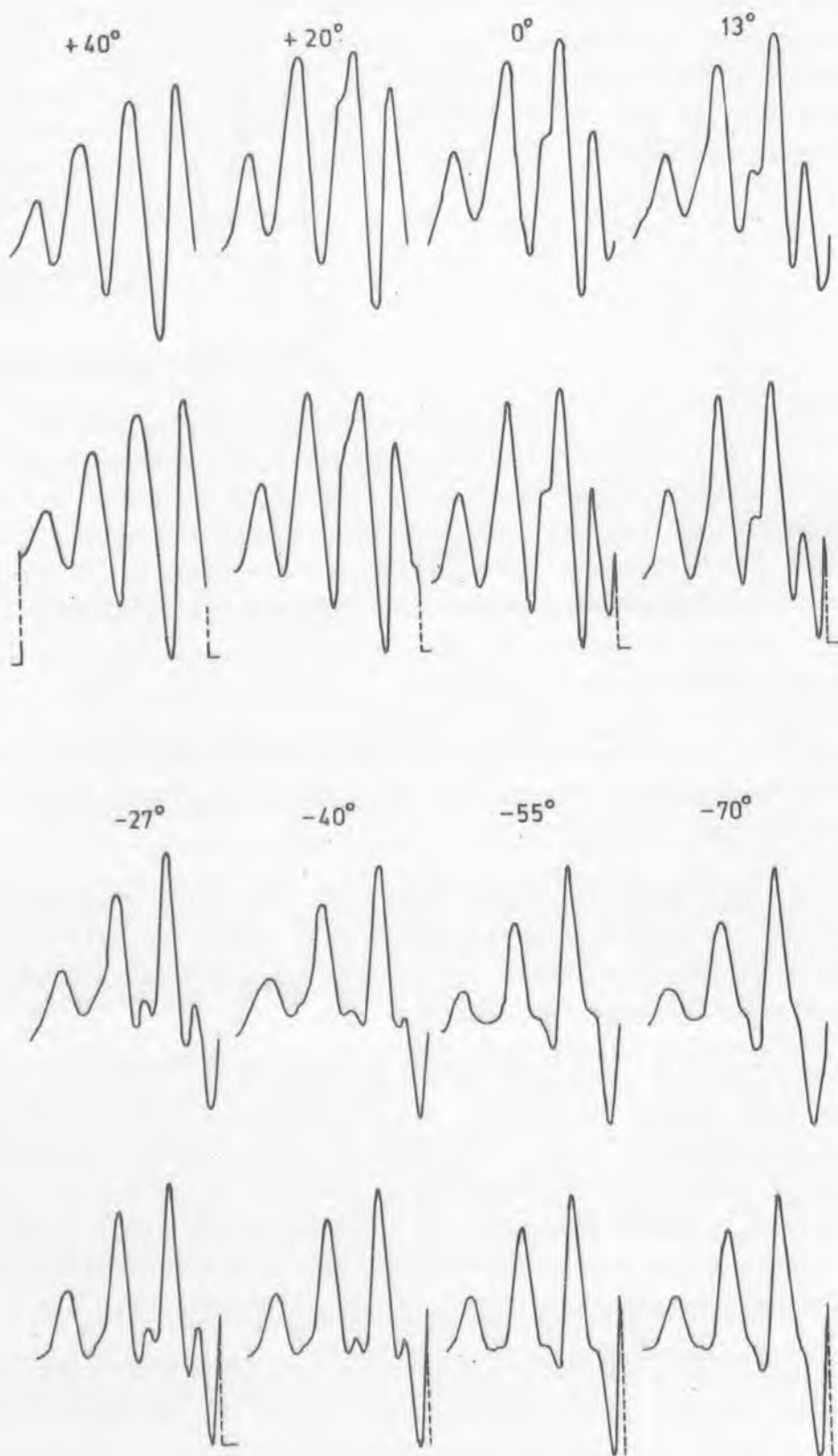
Az etil-származék spektruma hőmérséklettől függő változást mutatott. A kísérleti és számított spektrumokat a 2. ábrán hasonlítjuk össze. /A hőmérsékleti tartomány határait egyfelől az oldószer fagyáspontja, másfelől a gyökök bomlékonysága korlátozta./

Amint látható a legalacsonyabb hőmérsékletnél, -70°C -nál kapott szeptet a közbülső kisebb intenzitású jelek folyamatos "vándorlásával" megy át a $+40^{\circ}\text{C}$ -nál észlelt szeptetbe, amit a szintetizálás tanúsága szerint a N-maggal szomszédos C-atomon lévő két, ún. β -proton /7.c. ábra 16. szám/ kölcsönhatásának különböző volta és változása okoz. /Lásd I. táblázat és 3. ábra./ A két proton inekvivalenciája pedig feltehetően az etilcsoport helyzetének és gátolt oszcillációjának következménye.

A β -helyzetű protonok kölcsönhatása ugyanis a McConnell elmélet [8] alapján függ az N - C- π -elektron és az N-C-H sík közötti θ szögtől:

$$a_{\beta}^{\text{H}} = B_0 + B \cos^2 \theta \rho^{\pi}$$

ahol ρ^{π} a N-magon lévő spinsűrűség.



2. ábra

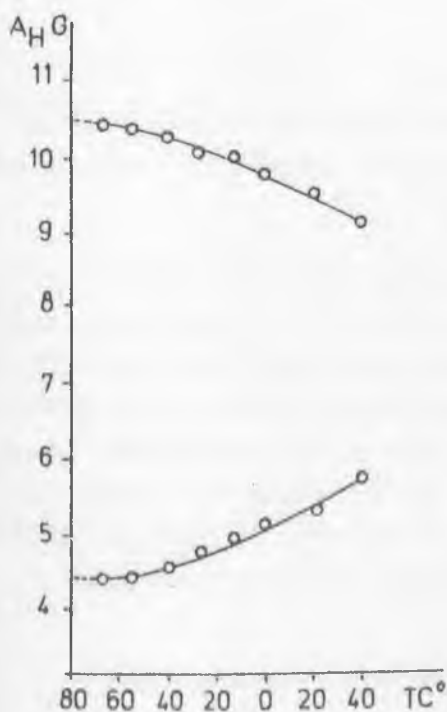
Etil-származék kísérleti és számított spektruma a hőmérséklet /°C/ függvényében

Ezen összefüggés alapján a hasadási állandók kísérleti értékéből - B_0 kis értéket a szokásos módon elhanyagolva - $B\rho^\pi$ ismeretében következtetni tudunk a két inekvivalens proton helyzetére. /B értékét az irodalomban C -hez kapcsolódó rotáló metilcsoportok hasadása alapján - ahol $\langle \cos^2\theta \rangle_{\text{átlag}} = 1/2$ - állapították meg, elméletileg számolt ρ^π -értékek segítségével. Így a különböző típusu gyökökre tág határok között változó B -értéket kaptak./

Jelen esetben az N -hez kapcsolódó etilcsoport β -protonjaira a metil-származéknál mért $B\rho^\pi$ értéket vettük alapul. Ennek a későbbi elméleti megfontolások alapján a nagyobb N -hasadás, ill. az ezzel arányos ρ^π -hez viszonyított értékét használtuk a szögek számolására:

$$\cos^2\theta = a_{\beta}^H / B\rho_{\text{etil}}^\pi ; B\rho_{\text{etil}}^\pi = B\rho_{\text{metil}}^\pi a_N^{\text{etil}} / a_N^{\text{metil}} .$$

A legalacsonyabb hőmérséklethez tartozó és az egyensúlyi helyzetre extrapolált θ szögértékeket az I. táblázatban a megfelelő értékek mellett tüntettük fel. A gyökvonás két értéke közül a valószínűbbnek látszó pozitív előjelűt tüntettük fel a 6.a. ábrán. Alacsonyabb' hőmérsékleten nyilvánvalóan a metilencsoport két protonja gátolt oszcillációt végez a két poten-



3. ábra

Etil-származék β -helyzetű protonjainak hasadási állandója a hőmérséklet függvényében

I. táblázat

Alkil-pikril-hidrazilgyökök fő hiperfinom hasadási állandói
egységben, és protonok beállási szöge

Anyag	C°	a _{N1}	a _{N2}	a _{H1}	a _{H2}	a _{H3}	a _{H4}
DPPH	RT	7,85	9,35	-	-	-	-
Metil- származék	RT	9,0	9,4	9	9	9	-
Etil- származék	-70	9,6	10,2	4,4 /61° 20' /	10,4 /42° 40' /		
	-55			4,45	10,4		
	-40			4,55	10,25		
	-27			4,7	10,1		
	-13			4,9	9,95		
	0			5,1	9,7		
	+20			5,35	9,45		
	+40			5,7	9,1		
	/Egyensúly esetén extrapolált érték 7,4--51° 40' /						
Dietil- származék	RT	10,3	11,2	5,95 /57° 50' /	7,4 /53° 40' /	9,2 /48° 40' /	10,4 /45° 30' /

ciál minimumnak megfelelő helyzet között, és csak magasabb hőmérsékleten lesz többé-kevésbé szabad az oszcilláció, ahol a két proton helyzete azonos-
sá válik.

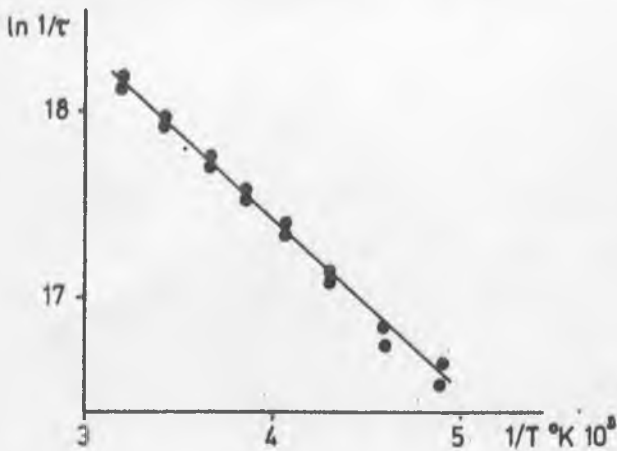
A hőmérsékletfüggésből NMR analógia alapján információt nyerhetünk a mozgás aktiválási energiájára vonatkozólag [9]. Ismeretes, hogy nagyfelbontású NMR vizsgálatoknál a mágnesesen különböző helyzetű protonok - olyan hőmérsékleten, ahol a kicserélődés mértéke lassu - két különböző jelet adnak. Hőmérséklet emeléssel a két helyzet kicserélődése meggyorsul, a két vonal kezd egymáshoz közeledni és összeolvadni, magas hőmérsékleten pedig csak egy vonal jelentkezik az átlagolt helyzetnek megfelelő tér értéknél. Közepes kicserélődésre megoldva a módosított Bloch egyenleteket [10]

$$\Delta\nu/\Delta\nu_0 = \left[1 - (2\pi^2\tau^2 \Delta\nu_0^2)^{-1} \right]^{1/2}$$

ahol Δv_0 és Δv a vonaltávolság alacsony és közepes kicserélődésénél, τ a két helyzet közepes élettartama. Alkalmazva az egyenletet a jelen problémára és felhasználva az Arrhenius összefüggést

$$\frac{1}{\tau} = 2^{1/2} \pi \cdot [(\Delta v_0)^2 - (\Delta v)^2]^{1/2} = f \cdot e^{-E/RT}$$

azaz a $\ln 1/\tau$ reciprok hőmérsékletfüggéséből számolható a mozgás aktiválási energiája és frekvencia fraktora. Δv értékeit a mért hasadási állandók különbségéből /lásd 3. ábra/ frekvenciára átszámolva $\Delta v = (g\beta/h)(a\beta_1 - a\beta_2)$ és Δv_0 értékének a legalacsonyabb hőmérsékleten mért különbségét véve az etilcsoport gátolt oszcillációjának aktiválási energiája $E = 910$ cal/mol frekvencia faktora $f = 3 \cdot 10^9$.



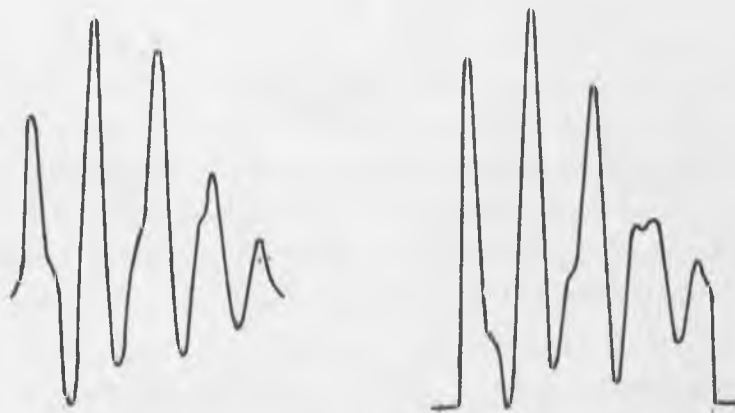
4. ábra

Etilcsoport mozgásának aktiválási energiája, $\ln 1/\tau - 1/T \cdot 10^3$ függése.

Megemlítjük, hogy a metilcsoport gátolt mozgására polietilénben 410 cal/mol [9], propilgyök esetén 400 cal/mol értéket [11] mértek.

A dietil-származék kísérleti és szintetizált spektrumát az 5. ábrán mutatjuk be.

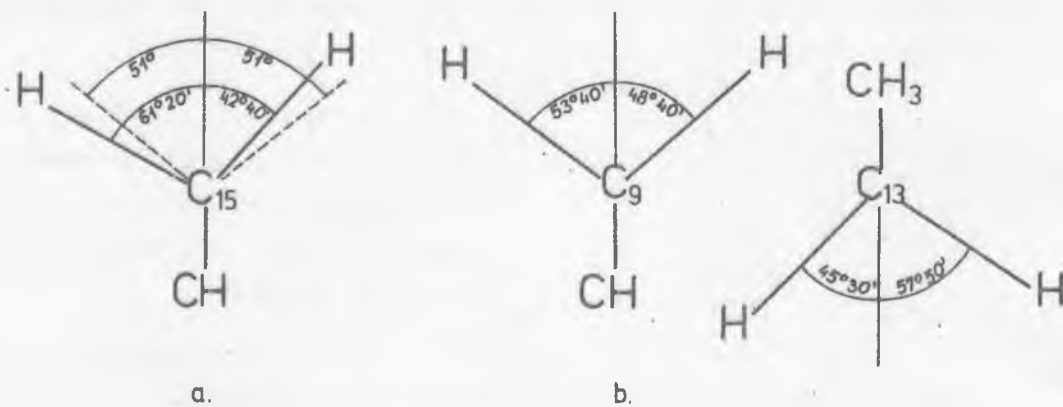
A kilenc vonalas, kb. 81 G széles spektrum a két metilcsoport négy különböző, β -helyzetű protonjával létrejött kölcsönhatás



5. ábra

Dietil-származék kísérleti és számított spektruma

eredménye /7.d. ábrán 10 és 14 számozás/. A protonok beállási szögét, a nagyobb N -hasadáshoz viszonyított B -értékkel számolva, szintén az I. táblázatban tüntettük fel és a 6. ábrán szemléltetjük. A spektrum nem mutatott hőmérsékleti változást, tehát a gátolt oszcilláció a mérés hőmérsékleti tartományában nem válik szabaddá. Mind az etil-, mind a dietil-származék esetén a gátolt mozgást, ill. beállást feltehetően a pikrilgyűrű egyik NO₂ -csoportjával való kölcsönhatás okozza, amennyiben megengedhető a DPPH alapvegyület geometriájához hasonló [12] szerkezet feltételezése az alkil-szubsztituált termékek esetén.



6. ábra

Etil- és dietil-származék metilénecsoprtjának geometriája.

II. Elméleti rész

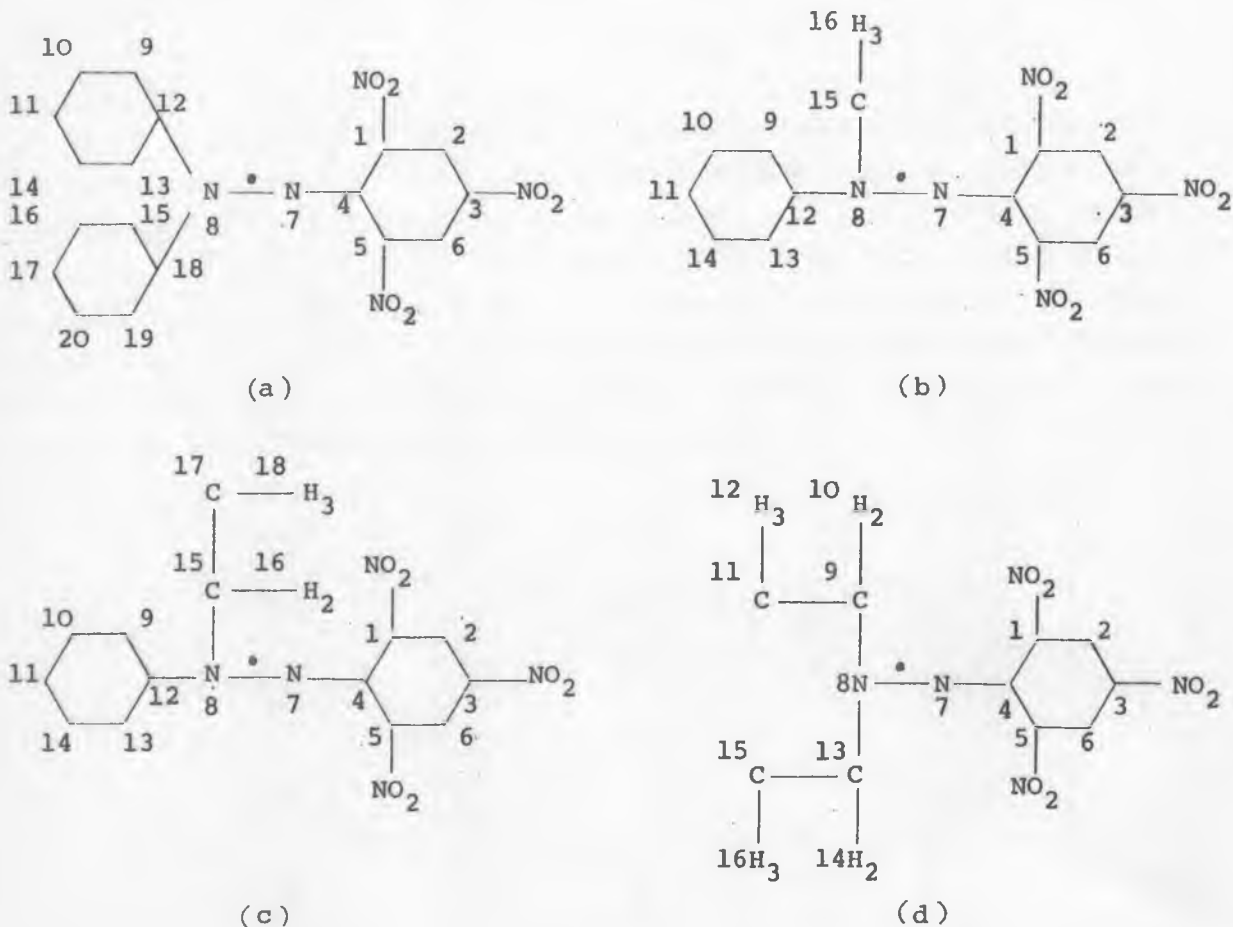
Az alkil-pikril-hidrazil szabadgyökök spinsűrűségének kiértékelésére a [13]-ban ismerttetett közelítő számolási eljárásokat használtuk: Hückel módszer /spinsűrűség jelölése ρ_1^H /, Löwdin-féle molekulapályás eljárás (ρ_1^L) és McLachlan közelítés ($\rho_1^{H,M}$). A DPPH ESR spektrumának elemzésénél a paraméterek viszonylag kis száma lehetővé tette, hogy paraméter variáció segítségével "beállítsuk" a körülbelül "legjobb" paraméter-értékeket [14]. A hiperkonjugáló metilcsoportra [15], az etilcsoportra pedig [16] szerinti paramétereket vettünk. Számolási eredményeinket a II. táblázatban foglaltuk össze. Az adatokból nyilvánvaló, hogy a DPPH -hoz mint alapvegyülethez képest a legfeltűnőbb eltérés a két nitrogénen kapott spinsűrűség megoszlásban van: A DPPH -val ellentétben az alkilcsoportot tartalmazó nitrogénen kaptunk nagyobb spinsűrűséget.

A III. táblázatban hasonlítjuk össze a kísérletileg kapott és számolt hasadási állandók értékeit, ill. ezek arányszámait. A proton hasadási

II. táblázat

Spinsűrűségek alkil-pikril-hidrazil-származékoknál
/Az atomok számozását lásd a 7. ábrán/

ρ_1	i	DPPH	MPPH	EPPH	DEPH	
ρ_1^H	1	.050	.054	.054	.060	
	2	.001	.001	.001	.002	
	3	.052	.057	.057	.065	
	4	.008	.010	.010	.016	
	7	.281	.293	.293	.310	
	8	.272	.324	.324	.412	
	9	.046	.057	.057	.000	
	10	.000	.001	.001	.037	
	11	.048	.059	.059	.000	
	12	.003	.005	.005	.000	
	15		.000	.000		
	16		.029	.029		
	17			.000		
	18			.000		
	ρ_1^L	1	.053	.057	.057	.064
		2	.001	.001	.001	.002
		3	.055	.061	.061	.071
		4	.009	.012	.012	.020
7		.265	.276	.276	.294	
8		.254	.303	.303	.391	
9		.050	.062	.062	.000	
10		.000	.001	.001	.046	
11		.051	.064	.064	.000	
12		.003	.006	.006	.000	
15			.000	.000		
16			.036	.036		
17				.000		
18				.000		
$\rho_1^{H,M}$		1	.064	.062	.062	.058
		2	-.020	-.021	-.021	-.023
		3	.064	.063	.063	.060
		4	-.016	-.015	-.015	-.012
	7	.359	.338	.338	.300	
	8	.308	.384	.384	.522	
	9	.054	.067	.067	-.010	
	10	-.020	-.024	-.024	.041	
	11	.052	.065	.065	.000	
	12	-.023	-.027	-.027	-.001	
	15		-.008	-.008		
	16		.030	.030		
	17			.000		
	18			-.000		
	ρ_1^H	8/7	0,97	1.11	1.11	1.33
	ρ_1^L	8/7	0.96	1.10	1.10	1.33
	$\rho_1^{H,M}$	8/7	0.86	1.14	1.14	1.74



7. ábra

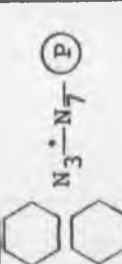
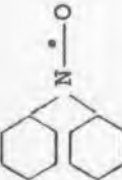
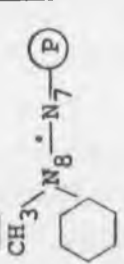
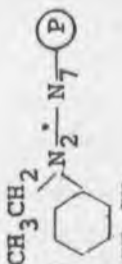
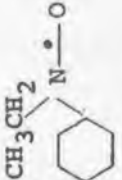
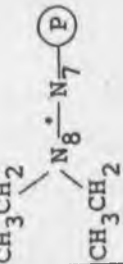
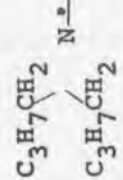
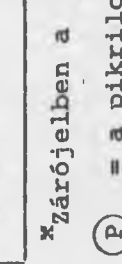
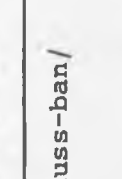
DPPH - és alkil-származékainak szerkezeti képlete és jelölésmódja

állandóknál az egyensúlyi állapotra extrapolált értékeket vettük tekintetbe. A táblázat középső oszlopaiba a McLachlan módszerrel kapott értékek szerepelnek, tekintettel arra, hogy az alapvegyületen végzett vizsgálataink szerint ez a közelítés szignifikánsan jónak bizonyult. Mint látható metil- és etilcsoport szubsztituálása esetén a közelítés szintén helyes nagyságrendet ad, míg a dietil-származéknál kiugró eltérés tapasztalható. Erről, valamint a következetesnek látszó spinsűrűség megfordulásról az adott közelítések, a paraméterek nagy száma miatt, nem adnak határozott bizonyítékot. /Utóbbi csak ^{15}N helyettesítéssel lehetne eldönteni./

A táblázat utolsó részében tüntettük fel a megfelelő nitrozógyökök nitrogén és alkil-proton hasadási állandóit, ill. ezek hányadosát [17]. Látható, hogy nemcsak a hasadási arányok egyeznek az alkil-hidrazilgyököknél kapottakkal, hanem ugyanolyan anomális eltérés mutatkozik a metil- és metilén-csoport között szokásos 2:1 hasadási arány értékeitől is [18]. Hasonlóképpen mindkét gyök típusnál ugyanazon kötési szög értéket / $\sim 103^\circ$ /

III. táblázat

Az alkil-pikril-hidrazil-származékoknál mért és számolt értékek összehasonlítása nitroxid származékoknál mért értékekkel

DPPH és származékai	a_{N_7}	a_{N_8}	a_H	$\frac{a_{N_8}}{a_{N_7}}$	$\frac{a_{N_8}}{a_H}$	$\rho_{N_7}^{H,M^*}$	$\rho_{N_8}^{H,M^*}$	8/7	Nitroxid-gyökök	a_H	$\frac{a_N}{a_H}$
	9,35	7,85	-	.84	-	0,359	0,308	0,86		10,1	-
	9,90	7,63	-	.79	-	9,7 G/	8,3 G/				
	9,0	9,4	9	1,04	1,04	0,338	0,384	1,14		11,0	10,4
	9,6	10,2	7,4	1,06	1,38	9,1 G/	10,4 G/	1,14		11,1	8,3
	10,3	11,1	8,1	1,09	1,43	0,300	0,522	1,74		14,7	1,5

*Zárójelben a $Q = 27$ Gauss-szal kapott értékek állnak / $a_i = 27 \cdot \rho_i^{H,M}$, Gauss-ban/

(P) = a pikrilcsoport jelölése

kapunk a metilénsoport két protonjára. Ezek a tapasztalati tények a két különböző gyökstípus hasonló strukturájára utalnak, ezzel kapcsolatban további vizsgálatokat kívánunk folytatni.

A számolásokat az ICT 1905 számológéppel végeztük a CESR, CELM és CHMO nevű Fortran programokkal. A spektrum szintetizáló program átdolgozása Kötél Gyula munkája. a szintetizált spektrumok folyamatos ki-rajzolásában Gellai Borbála és Mohos Béla nyújtott segítséget. Mindnyájuknak ezuton mondunk köszönetet.

I r o d a l o m

- [1] Chen, M.H. et al.: J.Phys. Chem. 65, 713 /1961/
- [2] Kozírev, I. et al.: Optika i Spektroszkpija 15, 625 /1963/
- [3] Deguchi, Y.: J. Chem. Phys. 35, 1584 /1960/
- [4] Hanoitis, Z. et al.: Helv.Chim.Acta. 51, 526 /1968/
- [5] Heidt J., Gömbös E.: Kémikus Vándorgyűlés, Sopron 1965. .
- [6] Erő Jné: KFKI Közl. 15, 207 /1967/
- [7] Maki, A.H., Stone, E.W.: J. Chem. Phys. 38, 1999 /1963/
- [8] Heller, C., McConnel, H.M.: J. Chem. Phys. 32, 1535 /1960/
- [9] Onischi, S. et al.: J. Chem.Phys. 37, 1283 /1962/
- [10] Pople, J.A., Schneider, W.G., Bernstein, H.J.: High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw Hill 1959.
- [11] Fessenden, R.W.: J. Chim. Phys. 61, 1570 /1964/
- [12] Williams, D.E.: J. Am. Chem. Soc. 89, 4280 /1967/
- [13] Hegyháti M.: Acta Chim. /in press/
- [14] Hegyháti M.: J. Chem. Phys. 50, 3123 /1969/
- [15] Hegyháti M.: KFKI Közl. 14, 99 /1966/
- [16] Ladik, J., Messmer, A.: Acta Chim. Hung. 34, 7 /1962/
- [17] Chapelet-Letourneux, G. et al.: Bull. Soc. Chim. 3283, /1965/

Érkezett: 1969. dec. 5.

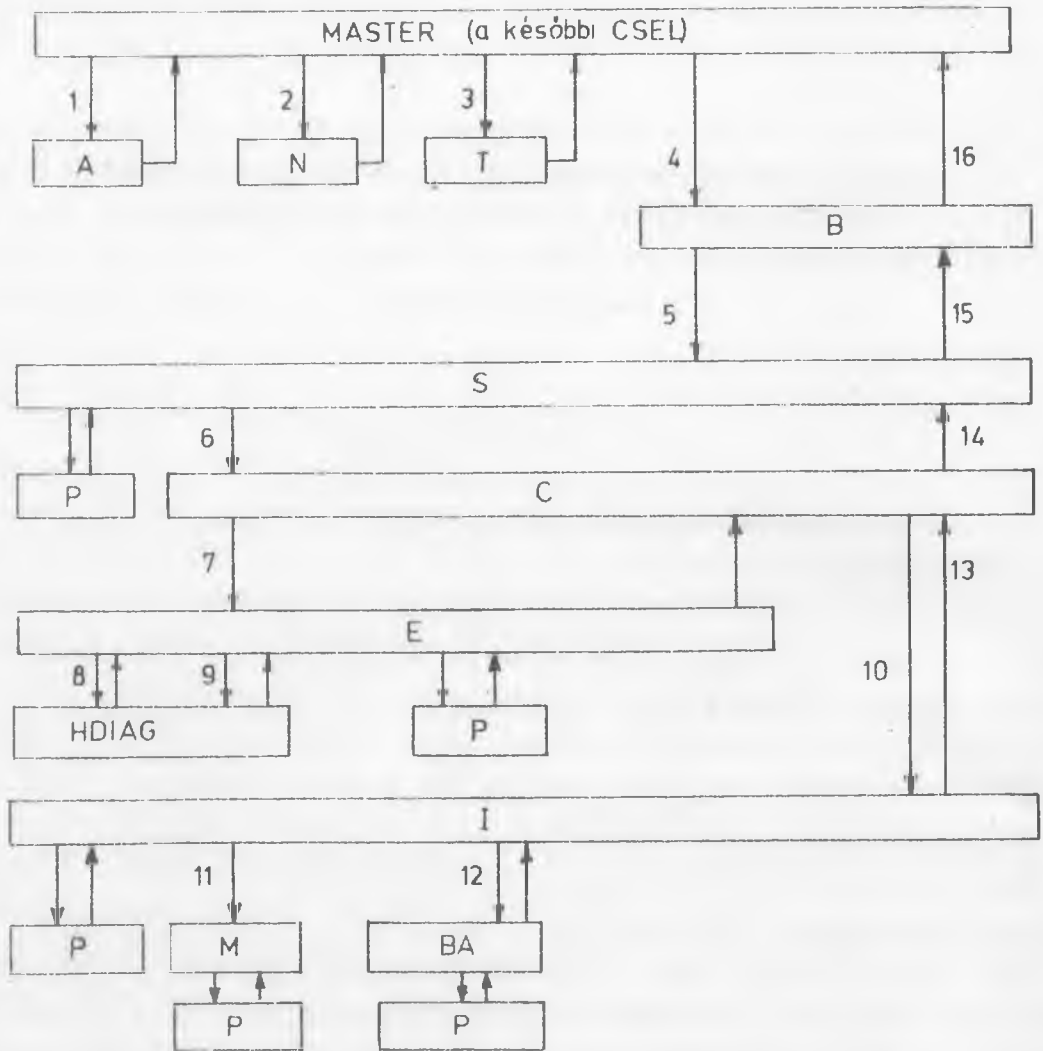
KFKI Közl., 17.évf. 6. szám, 1969.

NÉHÁNY INFORMÁCIÓS MEGJEGYZÉS AZ ICT 1905 KAPACITÁSÁNAK KIHASZNÁLÁSÁRÓL A QCPE 64-EL KAPCSOLATBAN

Irta: Hegyháti Magdolna

A kvantumkémiai közleményekben gyakran hivatkoznak [1] az extended Hückel-féle számolási eljárásra, amelyet az eljárás legáltalánosabb formában történt kidolgozójáról Roald Hoffman-féle módszernek [2] is neveznek. A QCPE társaság [3] fennállása révén a világ minden részén hozzáférhetővé vált a módszer számológépes megfogalmazása, vagyis FORTRAN nyelven írt programja [4]. A program használatát nagymértékben megnehezíti, hogy 65 K Univac 1107-re írták, vagyis a program helyigénye sokszorosán felülmúlja az ICT 1905 kapacitását. Annak ellenére, hogy a program maga mindössze 10000 szó, és a hely nagyrészt a nagyméretű tömbök veszik igénybe, a tömbök "lefaragása" egymagában nem oldja meg a nehézséget. A módszer legnagyobb előnye éppen abban rejlik, hogy a közepes és nagyobb méretű, például az elektronspin rezonanciás, mag mágneses rezonanciás vizsgálatok zömét kitevő, valamint a biokémia szempontjából fontos [5] molekulák elektronszerkezetének és ebből értelmezhető viselkedésének a vizsgálatára alkalmas félempirikus eljárás. Ugyanekkor kisebb dimenzióju problémák vizsgálatára is alkalmas, amint erre az [1] alatt hivatkoztunk. Mivel nemcsak ezzel az egy programmal kapcsolatban merül fel az a probléma, hogy miképpen tudjuk a lehetőségekhez mérten maximálisan kihasználni a memória kapacitást, a nagy helyigényű - főleg külföldről kapott - programokkal dolgozók számára közöljük a példaként felhozott programmal kapcsolatos szerkezeti manipulációkat /egy-egy szubrutinok tömörebb megfogalmazása, más szubrutinok írása tehát nem tartozik ide/. A példát azért is elég jónak tartjuk, mert ez a program már a 65 K Univac-re is úgy készült, hogy a teljes tömörszükséglet fele ekvivalenciában van a másik felével, és két scratch-szalagot is használt, tehát a memória látens bővítésének ezeket a csaknem triviális megoldásait már eleve ki kellett zárunk a lehetőségek közül.

A példaként használt program vázlatosan az 1. ábrán látható.



1. ábra. A QCPE 64 blokkdiagramja vázlatosan /P = mátrix-kiíró szubrutin/.

Az első, ebben az esetben 1000 szavas bővitést úgy értük el, hogy a programot vezérlő, az ICT 1905-nél MASTER-nek nevezett rutint elneveztük SUBROUTINE CSEL-nek. Az új MASTER első lépésben egyetlen utasításból áll, a CALL CSEL-ből. Meggondolva, hogy a programot OVERLAY-programmá kell átdolgoznunk, ez effektív nyereség.

A program a CSEL-lel együtt 12 szubrutint tartalmaz /az 1. ábrán: CSEL, A, N, T, B, S, C, E, H, I, M, BA/. A szubrutinok közül néhánynak a paraméter listája a megengedett 20 elemnél többet is tartalmazott, itt újabb COMMON tömböt kellett nyitni, hogy a lista elemelt a COMMON-on át történő közlekedéssel csökkenteni lehessen.

Az OVERLAY programmá való átalakítás legnagyobb nehézségét az okozza, hogy azok a szubrutinok, amelyeknek paramétere van, nem hívhatják egymást azonos mező különböző rétegeiből. A helyigény csökkentése végett nem oldhatjuk meg a kérdést azzal, hogy több mezőt használunk /és így a mezők rétegei kereszthívással már hívhatják egymást/. Arra is tekintettel kell lennünk, hogy a leghosszabb szubrutinnál lehetőleg egyetlen réteg se legyen hosszabb.

A következő két lépést végeztük el:

1. A MASTER - részben a CALL CSEL-t négyszer alkalmaztuk úgy, hogy a SUBROUTINE CSEL-be első utasításként beletettünk egy számított GO TO utasítást, amelynek formája: GO TO / k_1, k_2, \dots, k_n /, i , ahol az i a MASTER-ben az egyes CALL CSEL-ek előtt ICSEL = i , $i = 1, 2, 3, 4$ érték. Ennek segítségével a SUBROUTINE CSEL-ben alkalmazott RETURN-ökkel az OVERLAY-program szempontjából kritikus szubrutinokat szintén az új MASTER-ből tudtuk hívni. A MASTER-ben végülis négy CALL CSEL és három CALL /a megfelelő szubrutinnév/ utasítás került.
2. Azoknál a paraméteres szubrutinoknál, amelyek egymást hívják /a példában C hívja E-t /, és tulságosan hosszúak ahhoz, hogy egy rétegbe kerülhessenek, közvetett hívást alkalmaztunk a következőképpen: a C -be bevezettük a CALL TRUKK utasítással a TRUKK paraméterlista nélküli szubrutin hívást. A SUBROUTINE TRUKK-ben a C -vel azonos COMMON-mező van. Mivel C hívhatja TRUKK-öt más rétegből is, a TRUKK-ben szereplő egyetlen CALL E utasítással a C közvetve más rétegből hívja be az E-t.

Fenti lépésekkel egy kis méretű MASTER mellett egyetlen mező 6 rétegben helyeztük el a TRUKK-kel együtt 13 szubrutint /2. ábra/.

Permanens mező	1 programmező	
MASTER, P	CSEL	1. réteg
	A. N	2. "
	T	3. "
	B	4. "
	S.C.I.M.BA	5. "
	TRUKK.E.HDIAG	6. "

2. ábra. Az OVERLAY-megoldás.

Az ilyen program építésnek elvileg szinte korlátlan lehetősége van /255 felülírható programmező és az egyes mezőkön belül 1023 réteg lehetséges [6] /, gyakorlatilag viszont gátat szab a futási idő megnövekedése. Abban az esetben, amikor egy probléma vizsgálatához nincs más lehetőségünk /az acetilkolin, amely közepes, sőt biológiai szempontból inkább kisméretű molekula, 61 dimenziós!/, ilyen lépéseket is felhasználhatunk.

A QCPE 64-nek megfelelő program tehát /azzal a bővitéssel, hogy a Mulliken-féle populációs analízist feles betöltésű pályákra és tetszőleges átmenetekre is beprogramoztuk/ CH2H néven maximálisan 68 dimenziós feladatok megoldására alkalmas. Jelenlegi állapotában 27000 szó a helyfoglalása, fenti manipulációk nélkül ez 34000 szónak felelne meg.

I r o d a l o m

- [1] Kaufman, J., Harkins, J. and Koski, S.: Intern. J. Quantum Chemistry, 1 Suppl., 261 /1967/
/Theoretical Treatment of Hydrogen Abstraction by Hot Tritium Atoms/
- [2] Hoffman, R. and Lipscomb, W.N.: J. Chem. Phys. 36, 2179 /1962/ és a további cikkek
- [3] QCPE: Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Chemistry Department
- [4] QCPE 64: EXTHUC - Extended Hückel Theory Calculations, E.B.Mone, W.C.Cook és A.R.M.Rom, Boeing Scientific Research Laboratories, Seattle /Fortran IV, 65 K Univac 1107, Symbolic Cards 1100/
- [5a] Hegyháti M., Farkas M.: Az acetilkolin hidrolízisének vizsgálata extended Hückel módszerrel, a Magy.Kém. Egyesületében 1969. márc. 11-én megtartott előadás.
- [b] Farkas M., Hegyháti M.: Az acetilkolin hidrolízisének kvantumkémiai vizsgálata, a Magy. Élettani Társaság XXXV. Vándorgyűlésén 1969. júl. 4-én megtartott előadás.
- [6] ICT 1900 FORTRAN gépi reprezentáció, KFKI 3219, 5. pont /1967/

Érkezett: 1969. okt. 11.

KFKI Közl., 17, 6.szám, 1969.

