

Kémiai Közlemények

28 kötet 1

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1967

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

28. KÖTET 1. SZÁM

Szerkeszti

LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

BOGNÁR REZSŐ, BRUCKNER GYŐZŐ, CSŰRÖS ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, ERDEY-GRÚZ TIBOR, FÖLDI ZOLTÁN, FREUND MIHÁLY, GERECS ÁRPÁD, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, KISS ÁRPÁD, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PROSZT JÁNOS, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

Technikai szerkesztők

FINÁLY ISTVÁN és CSÁKVÁRI BÉLA

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában négy füzetből áll. Évente általában két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló értekezések, az Osztály és Bizottságai munkájáról szóló beszámolók és értékelések, egy-egy intézmény kutatómunkájáról szóló összefoglaló ismertetések, tanulmányúti beszámolók, könyvbírálatok stb. kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 26. kötet 461—462. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest VIII. Múzeum körút 6—8 címre kell beküldeni.

A kiadó a szerzőnek díjtalanul küld ötven különlenyomatot.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként belföldi címre 40 forint, külföldi címre 60 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (Budapest V. Alkotmány u. 21. Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 05-915-111-46), külföldi megrendelések a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat (Budapest I. Fő utca 32. — Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 43-790-057-181) útján eszközölhetők.

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

LENGYEL BÉLA

A SZERKESZTŐ BIZOTTSÁG TAGJAI

BOGNÁR REZSŐ, BRUCKNER GYŐZŐ, CSŰRÖS ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, ERDEY-GRÚZ TIBOR, FÖLDI ZOLTÁN, FREUND MIHÁLY, GERECS ÁRPÁD, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, KISS ÁRPÁD, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PROSZT JÁNOS, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

28. KÖTET

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1967

TARTALOMJEGYZÉK

28. kötet 1. szám	1967. július 25
28. kötet 2. szám	1967. szeptember 25
28. kötet 3. szám	1967. október 20
28. kötet 4. szám	1967. november 30

Bajusz Sándor lásd *Medzihradszky Kálmán* 219
Bartók Mihály: A négytagú gyűrűs éterek előállítása, termikus bomlásuk és kontakt katalitikus átalakulásaik vizsgálata (Összefoglaló értekezés) 79
Bodor Géza: Polimerek szerkezetének vizsgálata szilárd fázisban Magyarországon 9
Boksay Zoltán lásd *Lengyel Béla* 133
Bruckner Győző: Tájékoztató a hazai peptidkémiai kutatásokról 209
Burger Kálmán: Komplexek infravörös spektrometriás vizsgálatának fontosabb eredményei (Összefoglaló értekezés) 351
Csákvári Béla: Bírálat a Reinststoffprobleme c. könyvről (Szerk.: *Rexer, E.)* 480
Csákvári Béla lásd *Lengyel Béla* 133, 389
Dersi Gyuláné: Kémiai Útmutató c. könyvének bírálata *(Takács Vilmos*tól) 131
Erdey-Grúz Tibor: A Nagy Októberi Szocialista Forradalom 50. évfordulójára 391
Fehér Ödön és *Vargha László:* Új szorbózszármazékok szintézise 343
Fejes Pál: A reakciókinetikai kutatás nemzetközi és hazai helyzetéről (Összefoglaló értekezés) 107
Freund Mihály: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 201
Hedvig Péter: Rádiofrekvenciás és mikrohullámú spektroszkópia az analitikai kémiában 443
Hrabéczy Jenőné: Bírálat K. B. Jacimirszkij: a kémiai analízis kinetikus módszerei c. könyvének magyar kiadásáról 479
Jacimirszkij, K. B.: A kémiai analízis kinetikus módszerei c. könyve magyar kiadásának bírálata *(Hrabéczy Jenőné*től) 479
Kajtár Márton: γ-Poliglutaminsav konformációjának vizsgálata az optikai rotációs diszperzió módszerével 251
A Kémiai Tudományok Osztályának nyilvános osztályülése 137
Király János: Tanulmányutam a Szovjetunióban 477
Kisfaludy Lajos lásd *Medzihradszky Kálmán* 219
Kocsetkov, N. K.: Új glükozidszintézis 425
Korányi György: A nukleáris sugárzások és az üveg (Összefoglaló értekezés) 93
Kováts Zoltán lásd *Lengyel Béla* 389
Lakatos Béla: Bevezetés a komplex vegyületek kristálytér- és ligandumtér elméletébe c. könyvének bírálata *(Náray-Szabó István*tól) 389
Lásztity Radomir: A sikérfehérjék kémiai szerkezete és reológiai sajátságai közötti összefüggések (Összefoglaló értekezés) 67
Lengyel Béla: Az Osztályvezetőség beszámolója 137
Lengyel Béla: Válasza a hozzászólásokra 205
Lengyel Béla, Boksay Zoltán és *Csákvári Béla*: A szilikátüvegek elektromos tulajdonságai c. könyvének bírálata *(Náray-Szabó István*tól) 133
Lengyel Béla, Csákvári Béla és *Kováts Zoltán*: Általános és szervetlen kémiai praktikum, II. Praktikum haladók számára c. könyvének bírálata *(Szarvas Pál*tól) 389

Lőrinc Imre: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 203
Medzihradszky Kálmán, Bajusz Sándor és *Kisfaludy Lajos:* Adrenokortikotrop hatású polipeptidek és az emberi kortikotropin teljes szintézise 219
Az Osztály hírei 121, 291, 377, 473
Nagy Ferenc: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 196
Nagy Ferencné: Az ultracentrifugás molekulasúlymeghatározás alapjai 319
Náray-Szabó István: Bírálat Lengyel Béla, Boksay Zoltán és Csákvári Béla: A szilikátüvegek elektromos tulajdonságai c. könyvéről 133
Náray-Szabó István: Bírálat Lakatos Béla: Bevezetés a komplex vegyületek kristálytér- és ligandumtér elméletébe c. könyvéről 389
Paál Zoltán és *Tétényi Pál:* A dehidrociklizáció mechanizmusa fémkatalizátorokon 13
Polgár László: Szubtilizin átalakítása új enzimmé 279
A „Peptidkémiai Kutatások" c. tudományos ülésszak előadásai 209
A Reinststoffprobleme c. könyv bírálata *(Csákvári Bélától)* 480
Rohrsetzer Sándor: Makromolekulák és szolrészecskék kölcsönhatása 33
Schay Géza: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 199
Solymosi Frigyes: Beszámoló lengyelországi tanulmányutamról 126
Szarvas Pál: Bírálat Lengyel Béla, Csákvári Béla és Kováts Zoltán: Általános és szervetlen kémiai praktikum, II. Praktikum haladók számára c. könyvéről 390
Szántay Csaba: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 201
Szekerke Mária: Beszámoló angliai tanulmányutamról 127
Szekerke Mária: Citoaktív csoportokat tartalmazó peptidszármazékok 235
Takács Vilmos: Bírálat Dersi Gyuláné: Kémiai Útmutató c. könyvéről 131
Tar Ildikó: Kollcidkémiai tanulmányok alumínium-oxid-hidroxid géleken 49
Tétényi Pál lásd *Paál Zoltán* 13
Turska, E.: A Lengyel Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézetének Polimerfizikokémiai Osztályán folyó kutatómunka irányvonalai 1
Tüdős Ferenc: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 204
Vargha László lásd *Fehér Ödön* 343
Varsányi György: Tanulmányúton Indiában 383
Várkonyi Bernát: Durva őrlemények üledéktérfogata szerves folyadékokban 293
Zsavoronkov, N. K.: A szervetlen kémia fejlődése és új anyagok kidolgozása a Szovjetunióban 397

Kémiai Közlemények 28. kötet 1967. p. 1—8

A LENGYEL TUDOMÁNYOS AKADÉMIA SZERVES KÉMIAI INTÉZETÉNEK POLIMER-FIZIKOKÉMIAI OSZTÁLYÁN FOLYÓ KUTATÓMUNKA IRÁNYVONALAI*

E. TURSKA

(A Lengyel Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézete, Varsó)

Érkezett 1966. november 3-án

Az alábbiakban ismertetésre kerülő kutatómunka a Lengyel Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézetének Polimer-fizikokémiai Laboratóriumában, valamint a Lodzi Politechnikai Intézet Polimer-fizikokémiai Tanszékén folyik.

A jelen alkalommal túlnyomóan eddig még nem publikált anyagot ismertetünk. Nem foglalkozhatunk a fenti intézményekben vizsgált problémák mindegyikével. A tárgyalt munkákat azzal a céllal válogattuk össze, hogy képet adjunk a kutatás főbb irányairól.

A Lengyel Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézetének Polimer-fizikokémiai Osztályán elsősorban a következő két irányban folyik kutatótevékenység:

1. Polikondenzátumok, elsősorban polikarbonátok vizsgálata.
2. Különböző paraméterek hatása polimerek kristályosodására, elsősorban a kristályosodás kinetikájára.

A polikarbonátokra vonatkozó vizsgálatok két problémakörre oszthatók:

a) a polikondenzáció során létrejövő egyensúly beállására vonatkozó kinetikai vizsgálatok,

b) a hőkezelés és a polikondenzáció termékei közötti összefüggés vizsgálata.

Az első problémát oldatban végzett polikondenzáció kapcsán tanulmányozzuk, monomerként minden esetben egy „A" bisz-fenol és e fenol biszklórformiátjának ekvimólos elegye kerül alkalmazásra. Egy már publikált munkánkban [1] kimutattuk, hogy az oldatban végzett polikondenzáció egyensúlyra vezet. Az egyensúly helyzete a reakcióban keletkező melléktermék (esetünkben HCl) oldhatóságától függ a kísérlet hőmérsékletén és egyéb körülményei között.

Ez a tapasztalat, amely elméletileg könnyen értelmezhető, semmi lényegesen újat nem jelent a polikarbonátok képződésére vezető polikondenzáció metodikája szempontjából. E munka kapcsán azonban, továbbá a V. V. KORSAKkal és G. I. TYIMOFEJEVÁval együttesen végzett, a poliarilátok képző-

* A „Nagymolekulájú Vegyületek" Multilaterális Problémabizottsága 3. Tanácskozásán (Balatonvilágos, 1966. szeptember 1—3) elhangzott előadás magyar fordítása.

dési kinetikájára irányuló vizsgálatok eredményei alapján egy új metodikai elképzelés született, amelyről — véleményünk szerint — érdemes részletesebben szólni.

A gondolatmenet a következő.

Ismeretes, hogy a kétfunkciós monomerek polikondenzációs reakciói a következő általános egyenlettel írhatók le:

$$n\ X{-}R_1{-}X + n\ Y{-}R_2{-}Y \rightleftarrows X{-}(-R_1{-}Z{-}R_2{-})_{n-1}{-}Y + (n-1)\ a$$

ahol X, Y a monomerek reakcióképes funkciós csoportjai, Z a funkciós csoportok reakciója során képződő új kötéstípus, *a* pedig a reakció kismolekulájú melléktermék.

Ez a reakciótípus rendszerint a következő egyenlettel jellemezhető egyensúly beállására vezet:

$$K = \frac{(Z)\ (a)}{(X)\ (Y)}$$

Flory meggondolásai alapján feltételezzük, hogy a kinetikai állandók értéke független a reagáló makromolekulák lánchosszától, tehát jogunkban áll a reakcióképes funkciós csoportok koncentrációjával számolni. Tekintve, hogy a melléktermék koncentrációja állandó és az adott hőmérsékletre érvényes oldhatóságától függ, a reakció elérhető konverzió-fokát ez a körülmény szabja meg. Az irodalomból ismert minden egyes módszer, amelynek célja a polikondenzációs egyensúly eltolása, a melléktermék eltávolításán alapul. Ez a feladat komoly kísérleti nehézségeket okoz, ha a melléktermék oldódik a reakcióelegyben, vagy ha a viszkozitás nagy. A kémiai sztatika alapján azonban világos, hogy az egyensúly a kívánt irányban, tehát a nagyobb konverzió-fok irányában, úgy is eltolható, ha a reakcióelegyből a terméket távolítjuk el, vagyis konkrét esetünkben a funkciós csoportok koncentrációját csökkentjük.

Ha figyelembe vesszük, hogy a polimer oldhatósága molekulasúlyának függvénye, olyan körülményeket választhatunk, amelyek között a polimer egész mennyisége, kivéve a legnagyobb molekulasúlyú frakciót, oldott állapotban lesz. Minden makromolekula eltávolítása a reakcióelegyből egyúttal a Z- csoport n-szeresének és az X- végcsoport $2n$-szeresének eltávolítását is jelenti. Mivel n mindig lényegesen nagyobb 2-nél, a

$$\frac{(Z)}{(X)\ (Y)}$$

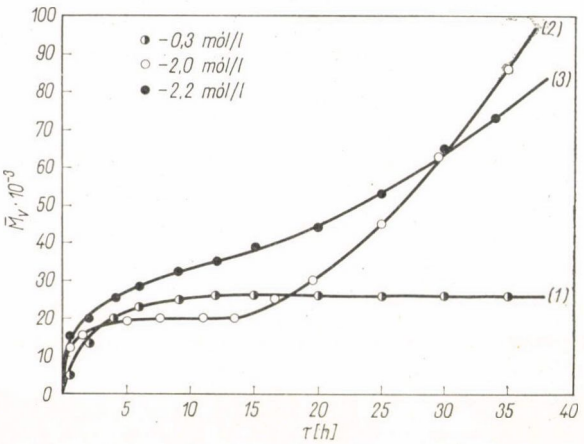
hányados csökken és ezáltal az egyensúly a kívánt irányban tolódik el. Az újonnan képződött makromolekulák egy része újra ki kell hogy csapódjék, ami ismét az egyensúly eltolódásához és a képződő termék molekulasúlyának növekedéséhez vezet.

A legnagyobb molekulasúlyú frakció kicsapásával kiváltott egyensúlyeltolás különböző módszerekkel valósítható meg:

1. A reakciót megfelelően tömény oldatban visszük véghez. A reakciót „rossz" oldószerekben végezve meg kell hogy változzék a legnagyobb molekulasúlyú frakció oldhatósága, ami ennek kicsapódására vezet.

2. Az egyensúly elérése után az oldószer egy részét bepárlással eltávolítjuk. Kis mennyiségű oldószer eltávolítása növeli a polimer koncentrációját és megfelelően megválasztott körülmények között a legnagyobb molekulasúlyú frakció részleges kicsapódásához vezet.

3. Az egyensúly beállása után kicsapószert adunk az elegyhez. Ha a reakciót „rossz" oldószerben játszatjuk le, akkor az egyensúly beállása után a poli-



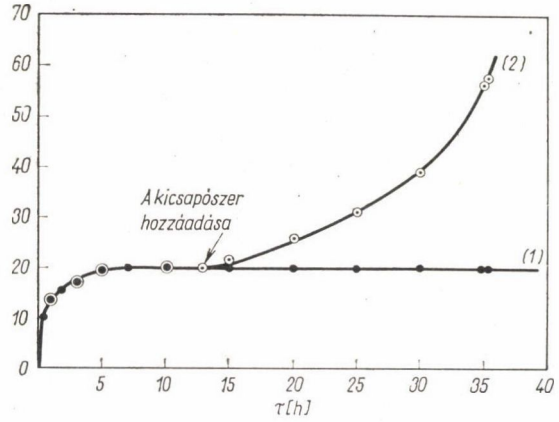
1. ábra. A molekulasúly időfüggése a három kiindulási monomerkoncentráció (0,3; 2,0 és 2,2 mól/l) esetén

merkoncentráció a telítettségi értékhez áll közel. Kis mennyiségű kicsapószer hozzáadására a nagyobb molekulasúlyú frakció kicsapódik.

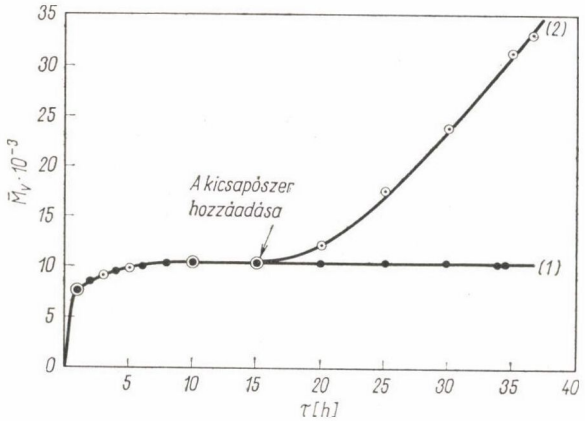
A fentiekben ismertetett elméleti megfontolások igazolására kísérleteket végeztünk. A vizsgálatok tárgyát poliarilátok (G. I. Tyimofejeva és A. Dems), valamint polikarbonátok (A. Dems) képezték. Az első kísérletsorozatban poliarilátokat használtunk, a monomerek 4,4'-p-oxifenil-2,2'-propán, „A" bisz-fenol és izoftálsav-klorid voltak. A monomereket pontosan ekvivalens mennyiségben elegyítettük, oldószerként α-klór-naftalint használtunk, a reakciót pedig 220° hőmérsékleten végeztük, nitrogén atmoszférában. Meghatározott időközönként mintát vettünk. A képződött polimer molekulasúlyát viszkozimetriás úton határoztuk meg.

A kapott M = f(T) összefüggés az 1. ábrán látható. Amint az ábrából kitűnik, a kezdeti kis koncentráció esetén az egyensúly kb. 10 óra elteltével áll be. Ezután a 35 órás reakcióidő alatt az egyensúly eltolódik. A 2. görbe nagyobb kezdeti monomerkoncentráció esetén mutatja az egyensúly beállását. Mintegy 5 térf.— % oldószer ledesztillálása után a polimer egy része kicsapódik, az egyensúly eltolódik és nő a molekulasúly. A 3. görbe olyan kezdeti koncentrációnak

felel meg, amelynél a polimer kicsapódása már az egyensúly elérése előtt bekövetkezik, amit a görbe alakja is megerősít. Ezek a kísérletek alátámasztják ama elméleti feltevésünket, amely szerint az egyensúly a megfelelő koncentráció megválasztása és az oldószer eltávolítása útján befolyásolható.



2. ábra. Polikarbonátok molekulasúlyának függése az időtől



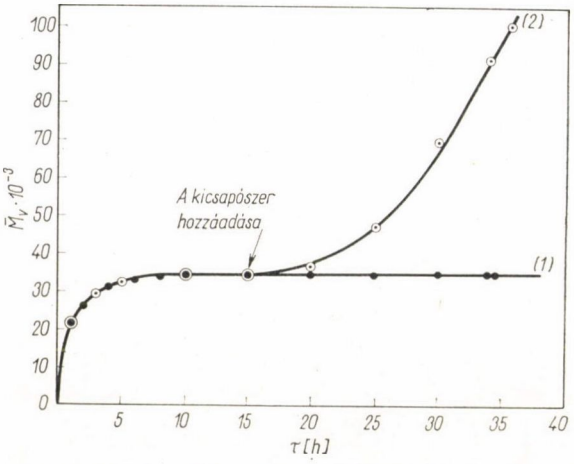
3. ábra. Polikarbonátok molekulasúlyának függése az időtől

A kicsapószer hozzáadásának hatását a polikarbonátok példáján ellenőriztük. A polikondenzációs reakciót 120 és 220° hőmérsékleten folytattuk le, oldószerként nitro-benzol—dekalin elegyet, ill. α-klór-naftalint használtunk, kicsapószerként pedig dekalint, ill. n-tetradekánt alkalmaztunk. Monomerként minden esetben pontosan ekvivalens mennyiségű „A" bisz-fenolt és ennek bisz-klór-formiátját használtuk.

A kísérletek eredményeit a 2. és 3. ábrán tüntettük fel. Az ábrákon a polikondenzációs termék molekulasúlyának időbeli változása látható.

Az 1. görbe kicsapószer hozzáadása nélkül végzett kísérletnek felel meg. Amint látható, az egyensúly beáll és a molekulasúly 35 óra alatt sem változik. A 2. görbe arra a kísérletre vonatkozik, amelynek során az egyensúly beállta után kb. 4 ml n-tetradekánt adtunk kicsapószerként az elegyhez. Ennek következtében a polimer részlegesen kicsapódott és a molekulasúly fokozatosan nőni kezdett.

A 3. ábrán az oldószerelegyben végzett kísérletek eredményei láthatók. Mivel a keletkezett termék molekulasúlya meglehetősen csekély volt, kiegészítő vizsgálatokat végeztünk egy bonyolultabb rendszerrel. Az eredmények a 4. ábrán láthatók.



4. ábra. Polikarbonátok molekulasúlyának függése az időtől

A kísérletek eredményei alátámasztják elméleti megfontolásainkat, tehát joggal feltételezhetjük, hogy az általunk oldószeres-kicsapásos kondenzációnak elnevezett módszer bizonyos esetekben alkalmas nagymolekulájú polikondenzátumok előállítására. A reakció lefolytatásának jellege elméleti alapon arra enged következtetni, hogy az így előállított termékek nem felelhetnek meg a legvalószínűbb eloszlásnak, hanem homogénebb természetűek.

Az ebben az irányban folytatott vizsgálatok, bár még nem zárultak le, e feltevést megerősítő eredményekre vezettek. Jelenleg még folyik e probléma tisztázásának munkája.

Egy másik, bennünket foglalkoztató kérdés a különböző módszerekkel előállított polikarbonátokban termikus kezelés hatására végbemenő átalakulások természete.

E munka első szakasza már lezártnak tekinthető. Ennek során M. KAPUSTINSKA kidolgozta a megfelelő vizsgálati metodikát. A vizsgálatok tárgya a Bayer-cég által gyártott 28 000 molekulasúlyú „makrolon" volt. Tekintve, hogy az irodalom alapján fel lehet tételezni, hogy a kb. 20°-ra mele-

gített polikarbonátok oxigénmentes körülmények között nem mutatnak észrevehető degradálódást, figyelmünket teljes mértékben a molekulasúly eloszlásában esetleg bekövetkező változásokra irányítottuk.

Vizsgálataink szerint a nem hőkezelt minta nem felelt meg a legvalószínűbb eloszlásnak. Feltételezhetően hosszasabb melegítés hatására az eloszlás a Flory-elmélet szerintihez közeledik. E kérdés tanulmányozására a „makrolon" mintát vákuumban különböző ideig 260° hőmérsékleten tartottuk, majd oszlopos extrakció utján frakciókra bontottuk. Az eredményeket a Tung-módszer szerint értékeltük ki. A számított differenciális görbékből kitűnik, hogy az eloszlás nem közeledik a legvalószínűbbhöz. A görbe alakja majdnem változatlan, viszont a hőkezelési idő növelése a görbét észrevehetően a nagyobb molekulasúly irányában tolja el.

Az eredmények szerint nemcsak hogy nem sikerült a Flory-féle legvalószínűbb eloszlást megkapnunk, hanem ehhez történő közeledést sem észleltünk. A fokozatos melegítés közben (vákuumban) a „makrolon"-ban lényegében a lánchossz növekedése figyelhető meg, anélkül, hogy az eloszlási függvény megváltozna.

Kromatográfia és egyéb analitikai módszerek segítségével e folyamat bizonyos fokig jellemezhető. Ezek a vizsgálatok jelenleg még folynak.

A polimerek fizikokémiai vizsgálatának másik iránya, amint már említettük, a különféle paraméterek által a polimerek kristályosodására gyakorolt hatás tanulmányozása.

Ebből a szempontból az egyik legkevésbé vizsgált paraméter a molekulasúly, ezért először a molekulasúly és a kristályosodási kinetika közötti összefüggést tanulmányoztuk.

A bonyolult folyamat egyszerűsítése érdekében a mérések jelentős részét lehetőleg homogén frakciókkal végeztük. Megvizsgáltuk az etilén-politereftalát kristályosodási kinetikáját különböző hőmérsékleten [2].

További vizsgálataink tárgyát a polikarbonátok képezték [3].

Jelenleg a polikarbonátok kristályosodását duzzadást előidéző közegben vizsgáljuk. Meghatároztuk a polikarbonát film fényáteresztőképességét duzzadás közben.

Figyelembe véve, hogy a fényáteresztőképesség időbeli változását a polimer kristályosodása okozza (amit más vizsgálatok is igazolnak), e módszer lehetővé teszi a kristályosodás kinetikájának vizsgálatát duzzasztószerek hatására. Mintegy 8 különböző oldószer hatását vizsgálva megállapítottuk, hogy mind az elért kristályosodási fok, mind pedig a folyamat sebessége az alkalmazott oldószertől függ. A folyamat összehasonlíthatatlanul gyorsabb mindkét esetben a tömbkristályosodásnál, formailag azonban egyezés tapasztalható az Avrami-egyenlettel.

Az alkalmazott oldószer paraméterei és a kristályosodási kinetika között semmiféle összefüggést sem sikerült kimutatni.

A tapasztalat szerint azonban a duzzadás minden vizsgált esetben korlátozott volt és a kristályosodásnál lényegesen lassabban zajlott le. A kristályosodás (nem számítva a másodlagos kristályosodást) általában sokkal a duzzadás határértékének elérése előtt fejeződött be.

Vizsgálataink alapján e jelenségek a következő elképzeléssel magyarázhatók:

Duzzadás után a kristályosodás nem a film egész tömegében játszódik le, hanem a felületen kezdődik és az oldószer behatolásával egyidejűleg frontszerűen terjed. A diffúziónak ebben az első szakaszában a makromolekulák hajlamosak helyzetüket a rendezettség irányába változtatni. Két diffúziós front találkozása után, bár az oldószermolekulák behatolása tovább folyik, a makromolekulák helyzetüket tovább már nem változtatják, tehát a kristályosodás befejeződött. A kapott eredmények részben alátámasztják ezt a feltevést, további vizsgálatokra és bizonyítékokra van azonban szükség ahhoz, hogy e mechanizmus érvényességét teljesen meggyőzővé tegyük.

A polimerek kristályosodási kinetikájával kapcsolatos, más módszerekkel és modellekkel végzett vizsgálataink még nem jutottak olyan stádiumba, hogy ismertethetnénk eredményeinket.

A polimer-fizikokémiai tanszék munkatársai és a Lengyel Tudományos Akadémia közös kutatásai közül két fő témakört emelhetünk ki:

1. Ojtásos kopolimerek vizsgálata, különös tekintettel ezek oldataira.

2. A Lodzi Politechnikai Intézet Sugárhatáskémiai Tanszékével közösen folyik a különféle polireakciók és az ionizáló sugárzás kapcsolatának vizsgálata.

E problémákkal e helyen nem foglalkozunk, mivel a sugárhatáskémiai problémák nem képezik jelen diszkussziónk tárgyát.

Az ojtásos kopolimerek vizsgálatát a Polimer-fizikokémiai Tanszéken már meglehetősen régen elkezdték. Közleményeink [4] az ojtási folyamat, a makroperoxidok bomlása stb. kinetikai vizsgálatával foglalkoztak.

Jelenleg az ojtásos kopolimerek oldatainak viszkozitását tanulmányozzák. Az irodalomban nem találunk konkrét összefüggést az ojtásos kopolimerek oldatviszkozitása és molekulasúlya között, hanem inkább olyan állításokat, hogy ilyen összefüggés nem is létezik.

Feltételeztük, hogy ezen állítás oka az, hogy erősen polidiszperz és rosszul definiált rendszereket vizsgáltak. Ezért célul tűztük ki pontosan meghatározott és általunk ismert szerkezetű ojtásos kopolimerek tanulmányozását. Feltételünk az volt, hogy a vizsgálandó modellek nagyfokú molekuláris homogenitásúak legyenek és egymástól csak egyetlen paraméterben, pl. az ojtás sűrűségében, vagy az oldallánc hosszúságában szabad különbözzenek. Ilyen modelleket S. Polowinski állított elő a Cvetkov—Remp által kidolgozott, „élő" polimerráojtás módszerével.

Alapláncként poli(metil-metakrilát) és poli(metil-akrilát), oldalláncként pedig „élő" polisztirol került alkalmazásra. A makromolekula-modellek szer-

kezetének megállapítására meghatározták a fő- és a melléklánc molekulasúlyát, ezenkívül az ojtásos kopolimer számszerinti átlagos molekulasúlyát. Az utóbbi esetben a ^{14}C-vel jelzett végcsoport módszerét használták. Meghatározták emellett a kopolimer összetételét, az elágazások között elhelyezkedő egységek közepes számát és a „szabályos fésű" modell alapján az elágazó láncú polimerek jellemzésére használt „g" értéket. E jól definiált kopolimerek oldatain végzett viszkozitásmérésekből „jó" oldószer alkalmazása esetén bizonyos törvényszerűség figyelhető meg. Ezt az összefüggést az elágazó láncú polimerek esetére alkalmazott „szabályos fésű" modell alapján és a Berry—Orofino-elmélet[6] felhasználásával vezették le.

Végeredményben a karakterisztikus viszkozitás és kopolimer molekulasúlya között az alábbi összefüggés érvényességét mutatták ki:

$$[\eta] = K M^a g^n$$

A fenti három irányban folyó vizsgálatokon kívül a vezetésem alatt álló laboratóriumban természetesen egyéb problémák tanulmányozása is folyik. A jelen beszámoló tárgykörének megválasztását az indokolja, hogy az itt említett kérdések állnak érdeklődésünk középpontjában és ezekkel még hosszabb időn keresztül kívánunk foglalkozni.

IRODALOM

1. Dems, A., Pieniążek, J., Turska E.: Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Chim. **13**, 177 (1965)
2. Turska, E., Przygocki, W.: Faserforschung und Textiltechnik **15**, 561 (1964);
   Turska, E., Przygocki, W.: Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Chim. **13**, 183 (1965)
3. Turska, E., Przygocki, W., Masłowski, M.: International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, P 445
4. Turska, E., Połowiński, S.: J. Polymer Sci. **58**, 839 (1962);
   Turska, E., Połowiński, S.: J. Polymer Sci **1A**, 2085 (1963);
   Połowiński, S., Turska, E., Kroh, J.: J. Polymer Sci **2A**, 3305 (1964)
5. Połowiński, S., Reimschüssel, W.: Zeszyty Naukowe Politechniki Lódzkiej, Chemia **14**, 87 (1964);
   Połowiński, S., Reimschüssel, W.: Polymery **10**, 525 (1965)
6. Berry, G. C., Orofino, T. A.: J. Chem. Phys. **40**, 1614 (1964)

Fordította: Földes Péterné

Kémiai Közlemények 28. kötet 1967. p. 9—12

POLIMEREK SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA SZILÁRD FÁZISBAN MAGYARORSZÁGON*

BODOR GÉZA

a kémiai tudományok kandidátusa

(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1966. október 19-én

A polimerek szerkezetének tanulmányozása Magyarországon viszonylag fiatal tudományág. Bár nem kívánunk itt történelmi összefoglalást adni, mégis meg kell említeni, hogy külföldön dolgozó kutatóink nevét e területen is ismerték és máig is elismerik. ZSIGMONDY, POLÁNYI, NÁRAY-SZABÓ, újabban pedig KELLER jelentős eredményeket ért el a polimer szerkezetkutatás területén.

A hazai rendszeres polimer szerkezetkutatás a Műanyagipari Kutató Intézet létrehozása után indult meg, ahol a polimerek vizsgálatával foglalkozó röntgenlaboratórium 1954-ben jött létre. A laboratórium fő célkitűzése a műanyagok, elsősorban a műszálak belső szerkezeti felépítése és tulajdonságai között fennálló összefüggések vizsgálata volt.

Az Intézet Műszál Osztálya által előállított polietilén-tereftalát szálak belső szerkezetének változását vizsgáltuk kopolimerizáció hatására. BUNN útmutatásai nyomán módszert dolgoztunk ki a kristályosság meghatározására. A pimelin-, azelain-, ill. szebacinsavval kopolimerizált polietilén-tereftalát szálak kristályossága a kopolimerizáció mértékének függvényében csökkent, a szálak színezhetősége nőtt és a szálak olvadáspontja, valamint másodrendű átalakulási pontja csökkent [1].

A Textilipari Kutató Intézettel közösen vizsgálatokat végeztünk a viszkóz kord szálak mechanikai tulajdonságai és belső szerkezete — különösen a láncmolekulák orientációja — közötti összefüggések felderítésére. Megállapítottuk, hogy a röntgenfelvételekből számítható orientációfok egyértelmű összefüggésben van a szálak mechanikai tulajdonságaival; így pl. a száraz és nedves szakítószilárdsággal, a nyúlással, a hurokszakító-szilárdsággal stb. A kidolgozott módszer széles határok között alkalmasnak bizonyult az azonos alapanyagból készített viszkóz szálak minőségének jellemzésére, ill. bizonyos gyári hibák felderítésére [2].

A poliamidok kristályosodási jelenségeinek tisztázásához elvégeztük a Nylon 6, Nylon 66, Nylon 9 és Nylon 11 másodrendű átalakulási pontjainak

* A „Nagymolekulájú vegyületek" Multilaterális Problémabizottság 3. Tanácskozásán (Balatonvilágos, 1966. szeptember 1—3) elhangzott előadás.

meghatározását és megállapítottuk, hogy a kristályosodási folyamatok a másodrendű átalakulási pont alatt is lejátszódnak, de nagyságrendileg kisebb sebességgel [3].

Széles körű kutatómunkát végeztünk annak felderítésére, hogy a poliamidok kristályossága, a kristályos részecskék nagysága és a láncmolekulák orientációja mennyiben befolyásolja a szálak mechanikai, színezékfelvételi és egyéb tulajdonságait. Az említett szerkezeti tényezők egymástól történő szétválasztása és egyidejű mérése utján a fizikai tulajdonságok változását értelmezni tudtuk. Vizsgáltuk a Nylon 6 szálak hőkezelésénél lejátszódó folyamatokat és megállapítottuk a kristályosság változásának mértékét a színezékfelvétel, a maradó, késleltetett és rugalmas nyúlás, a törésmutató, szakítószilárdság, a relatív hurokszakítószilárdság és a Young-modulusz változását a hőkezelés hőmérsékletének függvényében [4].

Módszert dolgoztunk ki Nylon 6 szálak orientációjának mérésére és meghatároztuk a színezékfelvételi tulajdonságok változását az orientáció függvényében. A textilgyárakban fellépő színezési rendellenességek egy részéről bizonyítottuk, hogy azok a poliamid szálak nyújtási hibáira vezethetők vissza [5].

Vizsgáltuk a poliészter és poliamid szálak öregedésekor fellépő szerkezeti elváltozásokat. Megállapítottuk, hogy mind a kristályosság, mind a kristályos részecskenagyság az öregedés hatására jelentősen növekszik [6].

A Fabelta gyár felkérésére vizsgáltuk a Nylon 6 típusú szálak hőkezelésénél lejátszódó jelenségeket. Sikerült megmérni a kristályosság hatását — függetlenül az orientáció és a kristályos részecskenagyság változásától — a színezékfelvételre és a mechanikai tulajdonságokra [7].

Megfigyeltük és meghatároztuk a polikaprolaktám spontán kristályosodási folyamatát amorf és kristályos szálaknál. Megállapítottuk a kristályosodás hőfokfüggését és vizsgáltuk a monomer és víztartalom, továbbá duzzasztószerek hatását a spontán kristályosodásra [8].

Az Intézet Műszál Osztályával közösen kidolgoztuk a jól színezhető mikrokristályos poliakrilnitril szálat, amely struktúrájánál fogva lehetővé teszi a színezékmolekulák behatolását és így tetszőleges színmélység érhető el [9].

Hasonló mikrokristályos szálakat állítottunk elő poliamidból és polipropilénből [10]; ezeknél elsősorban a mechanikai tulajdonságok javultak. A Műszál Osztállyal közösen vizsgáltuk a polipropilén szálak előállításánál fellépő szerkezeti változásokat [11]. Foglalkoztunk a nyújtás mechanizmusával, meghatároztuk a kristályosság változását az előállítási technológia függvényében, matematikai módszert dolgoztunk ki a kristályos részecskenagyság meghatározására és ezzel vizsgáltuk a kristályos részecskenagyság változását az előállítási és feldolgozási paraméterek függvényében [12].

Kimutattuk, hogy a kristályos részecskenagyság jelentős szerepet játszik a polipropilén termékek tulajdonságainak kialakításában és hogy a kris-

tályosság meghatározását csak a részecskenagyság figyelembevételével lehet elvégezni. Felállítottuk a polipropilén röntgenképének modelljét, amelynek a segítségével a kristályosság és a kristályos részecskenagyság változásait és a röntgenképre gyakorolt hatását tudtuk figyelembe venni [13].

Különböző izotakticitású polipropilén minták hőkezelésénél lejátszódó folyamatokat vizsgálva, megállapítottuk, hogy az eddigi nézetektől eltérően nem a kristályosság, hanem a kristályos részecskenagyság változik döntő mértékben, — így a tulajdonságok kialakítása elsősorban a kristályos részecskenagyság függvénye [14].

Poliamid 6 típusú minták hasonló vizsgálata kimutatta, hogy a hőkezelés hatására bekövetkező sűrűségnövekedés nem a kristályosság növekedéséből, hanem a hexagonális monoklin fázis-átalakulásból adódik [15].

Általános összefüggést állapítottunk meg a kristályos interferencia-vonalak szögelkülönülése, a kristályos részecskenagyság, az eszközszélesség és az interferencia-vonalak összemosódása között [16].

A röntgen szerkezetvizsgálatok köréhez tartozik az a tanulmányút, amelynek során meghatároztuk az aminokapronsav monomer szerkezetét. Ez az eddig ismert egyetlen szilárd fázisú, polikondenzációba vihető monomer; a szerkezetmeghatározás lehetővé tette a polikondenzáció lefolyásának értelmezését. A szerkezetmeghatározás során kapott R tényező 5% volt [17].

A Műanyagipari Kutató Intézet röntgenlaboratóriuma 1962 után Polimer Mikromorfológiai Osztállyá alakult és a szerkezetvizsgálat egyéb módszereit is bevezettük. Az osztályon folyó molekulasúly-meghatározásokról dr. NAGY FERENCNÉ külön számol be. Jól felszerelt elektronmikroszkóp és infravörös laboratórium segíti az Intézet munkáját.

Az Elektronmikroszkóp Laboratórium az Ioncserélő Csoporttal együtt kidolgozta ioncserélő gyanták elektronmikroszkópos vizsgálatát [18].

Az etilén polimerizációjánál felhasznált $TiCl_3$ struktúrája befolyásolja a polimerizáció sebességét. Elektronmikroszkóp segítségével megfigyeltük a $TiCl_3$ szerkezeti változásait [19].

Az infravörös spektroszkópiai laboratórium munkája az Intézet sok témáját segíti. Önálló eredményei a polipropilén izotakticitásának meghatározására kidolgozott módszer [20].

A Polimer Mikromorfológiai Osztály munkatársai tevékeny részt vesznek a Magyar Tudományos Akadémia Műanyagkémiai Munkabizottságának munkájában. 1966-ban eddig 5 tudományos előadást tartottak és további 2 előadást terveznek.

A Budapesti Műszaki Egyetem Műanyag- és Gumiipari Tanszékén műanyagok polarizációs optikai vizsgálata folyik. A feszültségoptikai vizsgálatok a fröccsöntött műanyagalkatrészekben jelentkező orientációs állapotok leírásán túlmenően foglalkoznak feszültségmentes fröccstárgyak előállításához alkalmas szerszámok tervezésével is [21].

IRODALOM

1. FALKAI, B., BODOR, G.: Faserforschung und Textiltechnik **8,** 114 (1957)
2. BODOR G.: Néhány szálas műanyag tulajdonságainak és szerkezetének kapcsolata. Kandidátusi értekezés, 1957
3. BODOR, G.: Faserforschung und Textiltechnik **8,** 470 (1957)
4. BODOR, G.: Faserforschung und Textiltechnik **8,** 521 (1957)
5. BODOR G.: Magyar Kémikusok Lapja **13,** 194 (1958)
6. Jelentés a Röntgenlaboratórium poliamid és poliészter szálak fárasztási próbáin végzett vizsgálatokról, 1957
7. BODOR, G., KALLÓ, D.: Investigation of the Structural Alteration Occuring During the Heat Treatment of the Fibre Nylon 6. MÜKI jelentés a Fabelta gyár részére, 1959
8. BODOR, G., HOLLY, Z., KALLÓ, A.: Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit, der inneren Struktur und der Eigenschaften von Polyamiden. I. Spontane Kristallisation von Polycaprolactamfasern als Funktion der Temperatur und Zeit. IUPAC Symposium, Wiesbaden, *I. B.* 13 (1959); II. Spontane Kristallisation von Polycaprolactamfasern als Funktion des Laktamgehalten. Die Feinstruktur der Hochpolymeren, Teltow-Seehof, 1961. (A Szerves Vegyipari és Műanyagipari Kutató Intézet 10 éves munkája, Budapest, Műszaki Könyvkiadó, 1963. p. 163.)
9. BODOR, G., HOLLY, S.: Mikrokristályos PAN szál. Előadás a Magyar Kémikusok Egyesületének ülésén, Debrecen, 1961
10. BODOR, G., HOLLY, Z., KALLÓ, A.: Die Herstellung gut anfarbbarer mikrokristalliner Fasern. Chemiefaser-Symposium, Weimar, 1962. p. 365
11. GELEJI, F., BODOR, G., DUTKA, GY.: Über einige bei der Herstellung der Polypropylenfaser gewonnene Erfahrungen. Chemiefaser-Symposium, Weimar, 1962. p. 421
12. BODOR G., KALLÓ D.: Polipropilén szálak néhány fizikai-kémiai jellemzőjének meghatározása az előállítási technológia függvényében. Magyar Kémikusok Egyesületének konferenciája, Veszprém, 1962
13. BODOR G., KALLÓ D., GRELL M.: Megjegyzések a polipropilén szálak kristályosságának és kristályos részecskenagyságának meghatározásához. Magyar Kémikusok Egyesületének konferenciája, Szeged, 1963, Kolorisztikai Értesítő **5,** 294 (1963); Bemerkungen zur Bestimmung der Kristallinität und der kristallinen Teilchengrösse von Polypropylenfasern. XV. Congresso Internationale delle materie plastiche e simposio sugli elastomeri, Estratto, p. 3. 1963
14. BODOR, G., GRELL M., KALLÓ A.: Faserforschung und Textiltechnik **15,** 527 (1964)
15. BODOR G.: Polimerek kristályosságának a kristályos részecskenagyság függvényében történő vizsgálata. Előadás az MTA Műanyag Munkabizottságának ülésén, 1966
16. BODOR G.: Влияние величины кристаллической частички на расчет степени кристалличности полимеров с поиощью рентгеновских интерференционных диаграмм. Általános összefüggés a kristályos interferenciavonalak szögelkülönülése, a kristályos részecskenagyság, az eszközszélesség és az interferenciavonalak összemosódása között. Előadás a műanyagok szerkezetével foglalkozó KGST értekezleten, Szófia, 1966
17. BODOR, G., POST, B., BEDNOWITZ, A. L.: Direct Determination of the Crystal Structure of Epsilon Aminocaproic Acid. American Crystallographic Association Meeting, Austin, Texas, 1966
18. KALLÓ D., MIKES J., VASS J.: Pórusos ioncserélő műgyanták elektronmikroszkópos vizsgálata. IV. Magyar Elektronmikroszkópos Konferencia, Balatonszéplak, 1965; MÜKI Közlemények **1/3,** 7 (1966)
19. KOLLÁR L., SCHWARZ G., KALLÓ D.: A Ziegler-Natta katalizátor rendszer vizsgálata. Magyar Kémiai Folyóirat **72,** 140 (1966)
20. KOCSKINA, A., GRELL, M.: Determination of the Isotacticity of Polypropylene by Infrared Spectroscopy. IUPAC, Praga, 1965. Preprint p. 392.
21. THAMM, F., MOLNÁR, I.: Deutung und Auswertung der Isochromaten- und Isoklinenbilder des Molekülorientierungszustandes bei gespritzten Kunststoffteilen. Beiträge zur Spannungs- und Dehnungsanalyse, Berlin (im Druck)

Kémiai Közlemények 28. kötet 1967. p. 13—32

A DEHIDROCIKLIZÁCIÓ MECHANIZMUSA FÉMKATALIZÁTOROKON*

PAÁL ZOLTÁN és TÉTÉNYI PÁL, a kémiai tudományok doktora

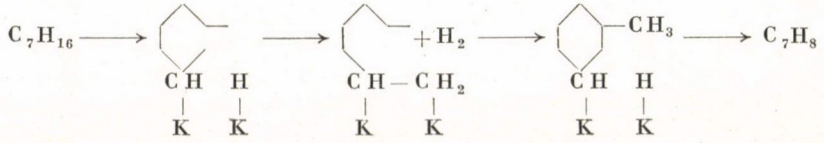
(A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

Érkezett 1966. november 1-én

Laboratóriumunkban mintegy 6—8 éve folynak kísérletek különböző szénhidrogének fémkatalizátorokon lejátszódó átalakulásainak vizsgálatára. A gyűrűs szénhidrogének hidro- ill. dehidrogénezése, a szénhidrogének hidrogén kicserélődése és a kumol krakkolása terén folyó kísérleteink az utóbbi években egy újabb, mind a katalitikus kémia elmélete, mind ipari szempontból nagyfontosságú folyamat, a dehidrociklizáció (nyiltszénláncú szénhidrogének aromatizálása) vizsgálatával bővültek ki.

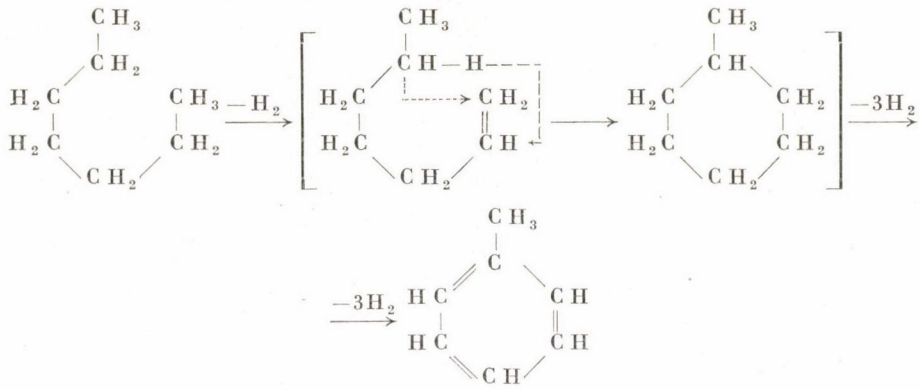
1. Irodalmi áttekintés

A nyílt szénláncú szénhidrogének dehidrociklizálási reakcióját éppen 30 éve, három egymástól független szovjet laboratóriumban fedezték fel [1—3]. Már az első kutatások kimutatták, hogy a folyamatot két katalizátortípus katalizálja: egyrészt platina és más nemesfémek, másrészt pedig különböző, változó vegyértékű fémek oxidjai (pl. króm-oxid, molibdén-oxid). A dehidrociklizálási folyamat termodinamikailag stabilis termékek keletkezésére vezet: a hexán$\rightleftarrows$benzol $+ 4H_2$ reakció egyensúlya kb. 360° felett, a hét- és több szénatomos paraffinok aromatizálásánál még alacsonyabb hőmérsékleten teljesen a jobb oldali irányban van eltolva [4]. A reakció mechanizmusáról alkotott elképzeléseket LIBERMAN [5] 1949-ben elvben három csoportba sorolta: az egyiket, a négy hidrogénmolekula egyidejű leszakadását gyakorlatilag valószínűtlennek tekintette, így a paraffin→olefin→naftén→aromás és a paraffin→ →naftén→aromás reakcióút között engedte meg a választást. Az első reakciót mechanizmus nem más, mint az aromatizálás klasszikusan elfogadott, ún- Twigg-féle mechanizmusa [6], amely első lépésben adszorbeált, félhidrogénezet. gyök, majd ezt követően olefinmolekula keletkezését tételezi fel:



* Az MTA Katalízis Munkabizottságának 1966. október 7-i ülésén elhangzott előadás.

Oxidkatalizátorokon valóban mindig kimutattak a termékek között olefineket [7]. Ezek koncentrációjának változása a térsebesség függvényében alátámasztotta az olefin közbenső termékre vonatkozó feltételezéseket [8, 9]. FIESER klasszikus szerves kémiai tankönyvében is az említett módon jelöli a dehidrociklizáció mechanizmusát [10]:



Fémkatalizátorokon viszont olefineket nem mutattak ki, ezért KAZANSZKIJ, LIBERMAN és BATUJEV az említett második mechanizmust, a közvetlen paraffin→naftén átmenetet fogadták el [11]. Közvetlen kísérleti bizonyítékul a kvaterner szénatomot tartalmazó 3,3-dimetil-hexánnak platina katalizátoron végzett dehidrociklizációja szolgált, amelynek terméke 1,1-dimetil-ciklohexánt tartalmazott, a szerzők szerint nyilván azért, mert — mint közbenső termék — a demetileződéssel járó, lassúbb további dehidrogéneződés miatt felhalmozódhatott.

A hattagú nafténgyűrűk feltételezése természetes következménye volt a gyűrűs szénhidrogének dehidrogénezésére vonatkozó szextett-mechanizmusnak [12]. Ez a mechanizmus ugyanis kizárja a lépcsőzetes dehidrogéneződést. A primer ciklizációt ebben az esetben a hattagú gyűrű adszorpciójának feltételezett kivételes helyzete látszott elősegíteni.

A dehidrociklizáció mechanizmusával foglalkozó újabb munkák a klasszikus feltételezésekhez képest csak annyiban mondanak újat, hogy a ciklizálásnál nem minden esetben hattagú gyűrűk képződését tételezték fel. Platina katalizátoron pl. az öttagú gyűrűs naftén képződésével járó, ún C_5-dehidrociklizációról jelent meg közlemény [17]. Hatnál több szénatomos szénhidrogénekből keletkezett benzolhomológok izomer-összetételéből különböző szerzők 3 . . . 8-tagú gyűrűk elsődleges képződését tételezték fel [18, 19]. A gyűrűzárásra vonatkozó posztulátumokat radioaktív izotóppal jelzett vegyületek segítségével is igyekeztek igazolni. n-Heptán-^{14}C és n-oktán-^{14}C különböző katalizátorokon lejátszódó aromatizálásának termékeiben a gyűrűbe és az oldalláncba kerülő radioaktivitás aránya alátámasztotta a különböző szénatomszámú pri-

mer gyűrűk keletkezéséről szóló feltételezéseket [19—22]. Valamennyi idézett munkában feltették azonban, hogy az aromás vegyületek képződését a primer termékek izomerizálódása útján mindenképpen hattagú nafténgyűrűk kialakulása előzi meg.

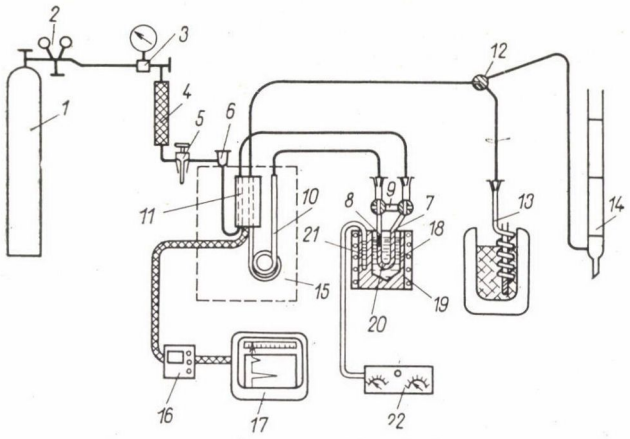
Két körülmény tette szükségessé a fémkatalizátorokon lejátszódó dehidrociklizáció mechanizmusára vonatkozó — az előbbiekben röviden vázolt — elképzelések kísérleti alapokon nyugvó felülvizsgálatát. Egyrészről bebizonyosodott, hogy oxidkatalizátorokon a heptán-dehidrociklizáció folyamata lépésenként, a szénhidrogén fokozatos dehidrogéneződésén és az így képződő heptatrién ciklizálódásán keresztül játszódik le [13, 14]. Az említett kísérletek megcáfolták a cikloparaffin-gyűrűs közbenső termékek kizárólagos jellegére vonatkozó elképzeléseket. Ugyanakkor laboratóriumunkban végzett vizsgálatok során bizonyítást nyert [15, 16] — és ez a jelen kísérleteket szükségessé tevő másik, döntő körülmény —, hogy a hattagú gyűrűk dehidrogéneződése fémkatalizátorokon is lépcsőzetes hidrogénleváláson keresztül játszódik le. Ennek kimutatása fémkatalizátorokon is megcáfolta a hattagú gyűrű kitüntetett szerepét, illetve azt kizárólag a dehidrogénezés során képződő aromás szerkezet létrejöttének stádiumában fellépő termodinamikai okokra (a stabilizációs energia fellépésére) vezette vissza. Természetszerűleg vetődött fel az a kérdés, hogy amennyiben a gyűrűs szénhidrogéneknél lehetséges a hidrogénmolekulák fokozatos leválása, nem lehetséges-e ez a nyíltszénláncú szénhidrogének esetében is, más szóval nem képzelhető-e el, hogy a dehidrociklizációnak oxid- és fémkatalizátorokon egységes mechanizmusa van, és a katalizátor megváltoztatása csak az egyes részfolyamatok sebességének viszonyát befolyásolja. A jelenleg ismertetésre kerülő munka ennek az alapvető kérdésnek a tisztázását tűzte ki célul.

2. A kísérletek leírása

2.1. A kísérleti berendezés

A vizsgált folyamat sajátosságai, elsősorban az a körülmény, hogy a tiszta fémkatalizátorokon lejátszódó dehidrociklizáció a szénhidrogének többékevésbé erős krakkolódásával és a katalizátor ezzel párhuzamos gyors mérgeződésével jár, továbbá az a tény, hogy az alkalmazott katalizátorokon észlelt konverziók meglehetősen kicsinyek voltak, megnehezítette a reakcióknak a klasszikus kísérleti módszerekkel való vizsgálatát. Ezért vizsgálataink céljára impulzus-technikán alapuló berendezést választottunk [14, 23]. Ennek lényege az, hogy a megfelelően temperált katalizátor-rétegen közömbös vivőgáz állandó áramát bocsátjuk keresztül, és a vizsgálandó anyagot egyes impulzusok formájában adagoljuk a rendszerbe. A katalizátoron áthaladva lejátszódik a reakció, és a kapott elegy kromatográfiás kolonnára

kerül, ahol komponensei szétválnak. Mennyiségüket a rendszerbe kapcsolt detektor jelzi. A választott rendszernek számos előnye van. Kis mennyiségű katalizátorral és kiindulási anyaggal lehet dolgozni. Ez utóbbi tényező különösen nagy előny a radioaktív nyomjelzéses vizsgálatoknál. A kis anyagmennyiség áthaladása a katalizátor aktivitását nem változtatja meg lényegesen, vagy ha igen, az egymást követő adagolások során ez az aktivitásváltozás jól követhető. Az adagolt teljes anyag elemzésre kerül, így elesik a mintavétellel



1. ábra. Radioaktív nyomjelzéses kísérletek végzésére alkalmas, impulzus rendszerű berendezés felépítése

1: vívőgáz palack; 2: „Precizor" rendszerű nyomáscsökkentő; 3: manométer fojtószeleppel; 4: oxigénmentesítő és szárító torony; 5: csap hidrogén adagolására; 6: fűtött kromatográfiás adagoló fej; 7: csapos reaktor (kvarccal töltve); 8: katalizátorréteg; 9: kerülő vezeték a katalizátor kiiktatására (elemzéseknél); 10: elválasztó oszlop; 11: hővezetőképességi cella; 12: háromágú csap; 13: frakció-kifagyasztó szárazjeges Dewar-edényben; 14: szappanhártyás gázsebességmérő; 15: ultratermosztát; 16: a hővezetőképességi cella hídja; 17: regisztráló műszer (10 mV-os EPP-09); 18: vas kemencetest; 19: fűtőspirális; 20: olvasztott önfürdő, benne higanyos hőmérővel (nincs berajzolva); 21: platina ellenálláshőmérő a hőmérsékletszabályozóhoz; 22: hőmérsékletszabályozó.

járó bizonytalanság. Végül, de nem utolsósorban, a kísérlet eredménye közvetlenül az adagolás után megjelenik a kromatogramon, így az értékelés gyorsan elvégezhető.

Az impulzus-technika a reakció mechanizmusának vizsgálatánál igen előnyös, kinetikai szempontból viszont a klasszikus mérési technikától eltérő problémák vetődnek fel. A kinetikai egyenletekben szereplő térsebesség definiálásánál általában stacionárius, időben állandó nyersanyagbetáplálást tételeznek fel, ez a feltétel a kiindulási anyag impulzusszerű adagolásánál nem teljesül. A koncentráció időbeli függését a legegyszerűbb gyakorlati esetben is háromszög alakú görbével közelíthetjük; az irodalomban erre az esetre leírt kinetikai egyenletek levezetése során olyan egyszerűsítésekkel (lineáris adszorpciós izoterma, pillanatszerűen beálló adszorpciós egyensúly stb.) éltek [24, 25], amelyek teljesüléséről még a jóval egyszerűbb rokonreakció, a ciklohexán dehidrogéneződése

során sem beszélhetünk [16]. Jelen vizsgálataink célja elsősorban a folyamat mechanizmusának tisztázása, nem pedig kinetikus jellemzők mérése volt. Az alkalmazott berendezés vázlatát az 1. ábra mutatja.

Vivőgázként technikai héliumot használtunk, amelynek legfeljebb 0,1%-nyi levegőszennyeződését redukált króm-nikkel katalizátorral távolítottuk el. A beadagolt nyersanyagot először átvezettük a detektorként alkalmazott hővezetőképességi cella egyik ágán. Ez lehetővé tette az adagolt szénhidrogén mennyiségének — legalábbis közelítő — ellenőrzését. A reaktor U alakú üvegcső volt, amelynek kilépő szárában helyeztük el a katalizátort, szemcsés kvarc fölé rétegezve. A reaktor elektronikus hőfokszabályozóval $\pm 1°$ pontossággal termosztált olvasztott ónfürdőbe merült. A kromatográfiás kolonna téglaporra felvitt trietilén-glikol-dibutirátot tartalmazott; hexán kiindulási anyag esetén a 100—120 cm hosszú oszlop még a keletkező izomereket is jól széjjelválasztotta.

A vizsgálatok során széles körben alkalmaztuk az izotópos nyomjelzéses módszert. A laboratóriumunkban alkalmazott gázfázisú proporcionális detektorokat [26] nem tudtuk használni, mert a hélium jelenléte a cső számlálási tulajdonságait igen nagymértékben rontotta. Ezért a hővezetőképességi cella után a rendszerbe szárazjéggel hűtött toluolos kifagyasztókat kapcsoltunk, és a kromatográfiás csúcsokkal indikált, egymás után jelentkező komponenseket külön-külön edényben kifagyasztottuk. A mintákat Packard Tri-Carb készülékben, toluol alapú folyadékszcintillátor segítségével mértük. A minták abszolút aktivitását kalibrált csatorna-arány módszerrel határoztuk meg. Fajlagos aktivitásként az így nyert bomlásszám és a gázkromatográfiás csúcs alatti terület hányadosát fogadtuk el. Rendszerünkben kis mennyiségű, de nagy fajlagos aktivitású anyagok használata volt célszerű. A mérési hibák lehetőség szerinti kiküszöbölése érdekében a kiindulási elegyet a reaktor kiiktatásával is átbocsátottuk a rendszeren, belőle a végtermékkel analóg frakcióösszetételű mintákat vettünk és a kezdeti és a reakció utáni fajlagos aktivitások közti különbséget értékeltük.

Az egyes, A→B→C sémával jellemezhető feltételezett reakcióutakat radioaktív A* + inaktív B típusú elegyek reagáltatásával vizsgáltuk. Ha a termékben talált B komponens fajlagos radioaktivitása nő, ez a feltevés helyességét, az A→B átmenet tényleges lejátszódását mutatja. Az egyes részreakció sebességének meghatározására szolgáló Nyejman—Balandin-féle kinetikus izotópos módszer [33] alkalmazására nem volt szükség, mert a köztitermékek a reakciósebesség kvantitatív mérése nélkül is egyértelműen kimutathatók voltak.

2.2. *Katalizátorok*

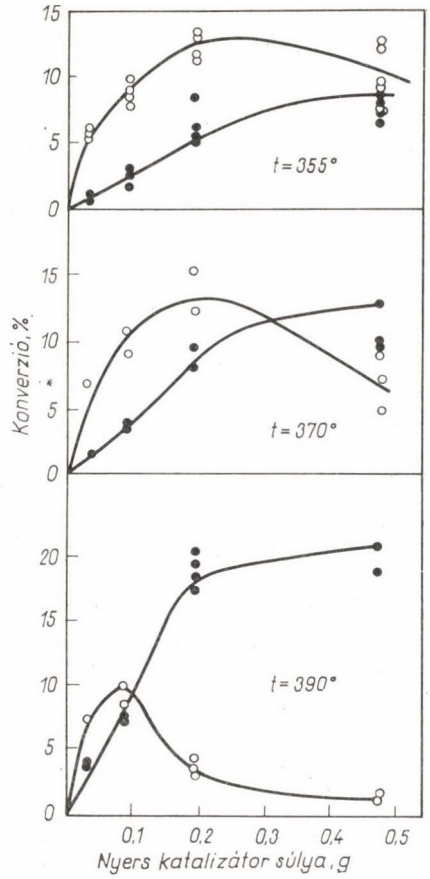
Munkánk során a laboratóriumunkban már alkalmazott lecsapott fémplatina [27] és nikkel-hidroxid redukciójával nyert nikkelkatalizátort használtunk. Utóbbi katalizátort a leírtnál alacsonyabb hőmérsékleten redukáltuk. Fajlagos felülete a közölt adatnál [28] valamivel kisebb volt, (3,5 m^2/g). Mivel a tiszta fémnikkelkatalizátor aktivitása a dehidrociklizálás folyamatában nem volt kielégítően nagy és stabilis, párhuzamosan nikkel-nitrát és alumíniumnitrát oldatából ammóniával együtt lecsapott alumínium-oxid hordozós nikkelkatalizátort is használtunk [29], amelyben redukálás után a nikkel és az alumínium-oxid moláris aránya megközelítette az 1:1 viszonyt.

2.3. *Nyersanyagok*

Vizsgálatainkban hat- és hétszénatomos szénhidrogéneket (n-hexánt, hexén-1-et, n-heptén-1-et) használtunk. Összehasonlításul kísérleteket végeztünk ciklohexánnal, ciklohexénnel és néhány hexadién-izomerrel is. Az alkalmazott telített szénhidrogének kromatográfiás tisztaságvizsgálat során csak

egészen minimális izomert, ill. homológot tartalmaztak, a „purum" minőségű kereskedelmi olefineket az esetleges peroxidszennyezések legnagyobb részétől vas(II)-só oldatával történő kirázással és desztillációval tisztítottuk meg.

A ^{14}C-vel jelzett ciklohexán KKKI gyártmányú volt, a ^{14}C-vel jelzett n-hexén-1-et az Izotóp Intézetben előállított hexanol-1-^{14}C dehidrálásával nyertük; a hexén hidrogénezésével n-hexán-1-^{14}C-t kaptunk. A felhasznált oldatok fajlagos aktivitása kb. 0,3 μCi/mg volt.



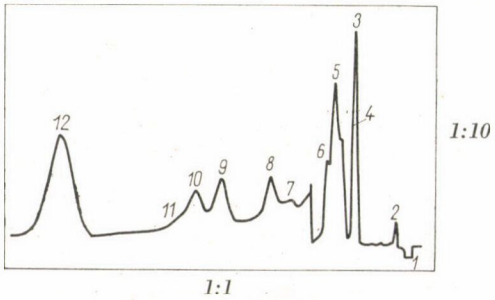
2. ábra. A heptén-1 aromatizálási termékének aromás- és heptadiéntartalma a katalizátor mennyiségének (a térsebességnek) függvényében
●—●—●— aromások; o—o—o— heptadiének
ordináta: konverzió a kiindulási anyag súly%-ában
abszcissza: redukálatlan Ni. Al_2O_3 katalizátor súlya, (g) (redukálás után a súly az eredeti 57%-ára csökken)

3. Kísérleti eredmények

Vizsgálataink célja a nyíltszénláncú, különböző telítetlenségi fokú szénhidrogének szerepének tisztázása volt a dehidrociklizáció folyamatában, ezért célszerűnek mutatkozott először maguknak a telítetlen szénhidrogéneknek a

dehidrociklizációját megvizsgálni. Az irodalomban ugyanis az olefin-szénhidrogéneket azért zárták ki a fémkatalizátorokon lejátszódó dehidrociklizálás lehetséges közbenső termékei közül, mert egyrészt a végtermékben nem voltak kimutathatók, másrészt az olefinek a katalizátor igen gyors mérgeződését idézték elő [7, 30].

Olefinek aromatizálását először alumínium-oxid hordozós nikkelkatalizátoron kíséreltük meg [31]. A katalizátor mind a n-hexént, mind a n-heptént jól észlelhető mértékben dehidrociklizálta. Mérhető konverziót a 300 és 400° közötti hőmérsékletintervallumban észleltünk, vagyis a katalizátor működési



3. ábra. Hexén-1 dehidrociklizálásának tipikus kromatogramja. Adagolás: kb. 6 μl hexén-1, $t = 360^0$, 0,76 g platina katalizátor a beadagolás előtt 5 ml levegővel és 4 ml hidrogénnel kezelve, vívőgáz: 60 ml/perc hélium

1: adagolás (negatív csúcs); 2: krakktermékek; 3: n-hexán; 4: hexén-1; 5: hexén-2 transz; 6: hexén-2 cisz; 7: epoxid szennyezés; 8: hexadién-1,3; 9: hexadién-2,4 transz-transz; 10: hexadién-2,4 cisz-transz; 11: hexadién-2,4 cisz-cisz; 12: benzol.

hőmérséklete inkább a fémkatalizátorok 300—350°-os, mint az oxidkatalizátorok 450—550°-os használhatósági hőmérsékletintervallumához állt közel. A hőmérsékletintervallum felső határát az erőteljes krakkolás szabta meg.

Heptén aromatizálásánál a kromatogramon toluolon kívül benzol és egy ismeretlen csúcs jelentkezett, amely utóbbi a részletes elemzés során heptadién-1,3 és -2,4 elegyének bizonyult. A benzol jelenléte a nikkelkatalizátor dezalkilező képességének tulajdonítható [32]. A katalizátorról kilépő hepténfrakció heptánt és 5, egyenes szénláncú hepténizomert tartalmazott, ami arra mutat, hogy körülményeink között gyors izomerizálás és bizonyos mértékű hidrogénezés is lejátszódik. E reakciók közül elsősorban a diének képződése érdemelt különös figyelmet, mivel oxidkatalizátoroknál kimutatták, hogy ezek a heptén-aromatizálás közbenső termékei [13]. A heptadiének szerepének tisztázása érdekében a katalizátor mennyiségének változtatása útján változtattuk a térsebességet. A katalizátor mennyiségének növelésekor az aromás-hozam monoton nőtt, a diének mennyisége pedig maximumot ért el. Kis katalizátormennyiségeknél (nagy térsebességnél) a diének mennyisége felülmúlta az aromásokét (2. ábra). Ez a viselkedés jellemző a konszekutív reakciók közbenső és végtermékeire.

Kiderült tehát, hogy olefinek nemcsak *oxid-*, hanem alumínium-oxid hordozós *nikkel*katalizátoron is dehidrociklizálhatók, és a reakció az oxidkatalizátorokhoz hasonló úton, dién közbenső termékek képződése közben megy végbe. Felmerülhet azonban az a kérdés, nem valamilyen oxidkomponens (pl. az alumínium-oxid hordozó vagy esetleg redukálatlan nikkel-oxid) okozza-e az észlelt reakcióutat, s így tulajdonképpen nem oxidkatalizátorral van-e dolgunk. Ennek a kérdésnek az eldöntése végett a kísérleteket hordozómentes fémkatalizátorokon — nikkelen és platinán — is elvégeztük. A termékspektrum egyszerűsítése (a dezalkilezési mellékreakció kiküszöbölése és a lehetséges izomerek számának csökkentése) érdekében további vizsgálatainkban a valamivel nehezebben aromatizálódó hatszénatomos szénhidrogéneket használtuk nyersanyagként. Az elemzés során valamennyi izomer külön-külön történő kimutatására törekedtünk. Tipikus kromatogramot mutat a 3. ábra.

I. táblázat

Hexén-1 különböző katalizátoron lejátszódó dehidrociklizálásának termékösszetétele a hőmérséklet függvényében

60 ml/perc hélium vivőgáz, egyenként 6 μl hexén-1

t, C°	Termék a katalizátum %-ában						
	Krakk*	Hexán	Hexének	Hexadiének			Benzol
				1,3	2,4 transz-transz	2,4 cisz-transz + cisz-cisz	
a) Katalizátor: 0,76 g Pt							
300	1,0	40,0	51,4	0,3	0,9	1,0	4,4
330	2,4	42,7	46,4	0,4	0,7	0,6	6,7
360	1,6	27,0	58,7	1,3	1,8	2,0	7,4
390	1,5	17,8	65,4	2,0	1,9	2,2	9,0
b) Katalizátor: 0,59 g Ni.							
300	1,5	5,3	92,2	0,1	0,2	0,4	0,2
330	3,1	7,2	88,3	0,1	0,3	0,5	0,6
345	5,3	9,7	83,2	0,2	0,3	0,3	1,0
375	7,5	12,4	77,6	0,05	0,25	0,1	2,1
390	7,9	15,2	71,5	0,3	0,3	0,6	4,0
c) Katalizátor: 0,15 g $Ni.Al_2O_3$							
300	2,1	6,0	89,0	0,25	1,0	1,25	0,3
330	6,5	8,2	81,2	0,4	1,3	1,6	0,7
345	6,0	8,0	80,8	0,8	1,3	2,1	1,0
375	13,4	11,0	70,0	0,6	1,0	1,7	2,3
390	19,2	13,8	59,4	0,5	1,0	1,2	4,7

* A „krakktermék" megjelölés a hexán előtt jelentkező 3—5, nem azonosított kromatográfiás csúcsot foglalja össze.

Megállapítottuk, hogy olefinek dehidrociklizálása tiszta fémkatalizátorokon is lejátszódik, és a termékek jellege teljesen ugyanolyan, mint a hordozós nikkel-, ill. az oxidkatalizátorokon [13].

A platina- és nikkelkatalizátoron, továbbá az alumínium-oxid hordozós nikkelkatalizátoron, különböző hőmérsékleteken keletkezett termékek összetételét hasonlítjuk össze az I. táblázatban. Látható, hogy hexánon, hexénizomereken és benzolon kívül csak konjugált szerkezetű hexadiének voltak kimutathatók. A hordozós és a hordozómentes nikkelkatalizátor nagyon hasonló termékeloszlást eredményezett, ami megengedhetővé teszi, hogy az egyik katalizátoron kapott eredményeket első közelítésben a másikon is érvényesnek tekintsük.

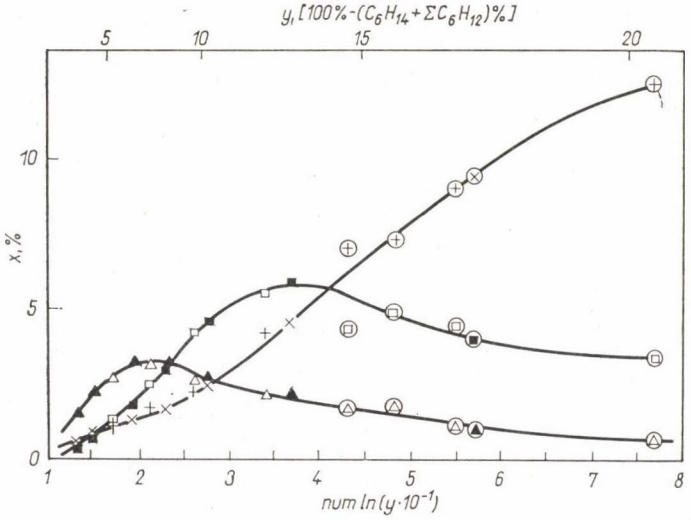
A platinakatalizátornak az irodalomban leírt gyors mérgeződését mi is észleltük. Egy tipikus kísérletsorozatban pl. 0,76 g platinakatalizátor dehidrociklizáló aktivitása kb. 50 μl hexén-1 beadagolása után gyakorlatilag minimálisra csökkent. A klasszikus, átáramlásos reaktorban azonos nagyságrendű katalizátor-bemérések esetében az elemzéshez összegyűjtött mennyiség rendszerint az 50 μl sokszorosa. Az irodalomban az olefinek aromatizálásáról leírt negatív eredmény ennélfogva elsősorban a kísérlettechnikai nehézségek következménye volt [30]. Impulzus-technikát alkalmazva viszont az említett 50 μl-t 8 részletben adagoltuk, így ezzel a mennyiséggel 8 kísérleti pontot kaptunk a dezaktiválódás tanulmányozására.

A dezaktiválódott platinakatalizátort levegő, majd hidrogén impulzusszerű adagolásával regenerálni lehetett. Az így regenerált aktivitásszint reprodukálható volt, bár nem minden esetben érte el a maximális szintet. A különböző bemérésű katalizátorminták aktivitásának beállításában észlelt eltérések a térsebesség változtatásának a 2. ábrán bemutatott módját megnehezítették. Célszerűbbnek mutatkozott ugyanannak a katalizátormintának az aktivitását (tehát a mindenkori aktív katalizátorhányadot) változtatni, amit egyszerűen újabb és újabb szénhidrogénminták regenerálás nélküli befecskendezésével értünk el. A katalizátor aktivitásának szintjét a konverzió nagyságával jellemeztük; a képződött hexán mennyiségét célszerűnek mutatkozott a kiindulási hexén mennyiségéhez hozzászámítani. Mivel az aktív katalizátorágyhossz és a konverzió között exponenciális jellegű összefüggés áll fenn, az ábrázolásnál a konverzió-tengelyen exponenciális transzformációt hajtottunk végre. A benzol és a hexadiének viszonylagos mennyiségét az így definiált aktivitás függvényében a 4. ábra mutatja. Látható, hogy ez az ábrázolásmód igen szemléletes; az egyes termékek koncentrációjának változása ugyanúgy követhető, mint a térsebesség változtatásának más módszerénél (vö. a 2. ábrát).* A katalizátor-aktivitás jellemzésére választott mérőszám objektív jellegét mutatja

* Az előadást követő vita során tisztázódott a 4. ábra abszcisszájának helyes — exponenciális — transzformációja, amely a konverzió és a katalizátor mennyisége közötti összefüggést a lineárisbeosztásnál valósabban mutatja. Itt az így módosított ábrát közöljük.

az a tény, hogy két, egymástól független dezaktiválódási méréssorozatban és a különböző mértékben regenerált katalizátorokon kapott eredmények ugyanazokra a görbékre esnek. Ez a módszer természetesen kinetikai jellemzők (sebességi állandók arányai stb.) meghatározására legfeljebb félkvantitatívnak tekinthető.

Kísérleteinkkel kimutattuk, hogy olefinek fémkatalizátorokon is dehidrociklizálhatók, ezzel cáfoltuk azt a tételt, hogy az olefinek azért nem lehetnek



64. ábra. Hexadiének és benzol képződése hexén-1 dehidrociklizálásánál a katalizátor aktivitásának (a konverziónak) függvényében
Katalizátor 0,76 g Pt, vivőgáz 60 ml/perc hélium, $t = 360^0$
Adagolás: egyenként 6—6 μl hexén-1
+; ×: benzol; △; ▲: hexadién-1,3; □; ■: hexadién-2,4.
A két különböző szimbólum két párhuzamos dezaktiválási kísérletsorozatot jelent. A bekarikázott jelek regenerált katalizátorra vonatkoznak.

a fémkatalizátorokon lejátszódó paraffin-dehidrociklizáció közbenső termékei, mert jelenlétük pusztán kokszképződést, a katalizátor gyors mérgeződését okozza. Paraffinszénhidrogének dehidrociklizálásának termékében az irodalom szerint nem sikerült olefineket kimutatni [7], a kimutathatóság határánál kevesebb, kis mennyiségű telítetlen vegyület a katalizátor aktivitását csak hosszú idő alatt csökkentheti észrevehető mértékben. Az említett tények viszont önmagukban nem bizonyítják a hexán→hexén reakció tényleges lejátszódását a dehidrociklizáció során. Ezért mindhárom katalizátorunkon megvizsgáltuk paraffinszénhidrogének aromatizálását is.

Hexán kiindulási anyag esetén platinakatalizátoron és alumínium-oxid hordozós nikkelkatalizátoron 2—10, fémnikkelen legfeljebb 1—2% benzol keletkezését figyeltük meg. Az alkalmazott érzékeny gázkromatográfiás berendezés ezenkívül kevés hexén keletkezését is kimutatta; ennek mennyisége

platina esetében 0,5—1,5%, nikkel esetében legfeljebb 0,1% (a kimutathatóság határa) körül volt.

A hexén keletkezésének és a képződött hexén dehidrociklizálhatóságának kimutatása azt jelenti, hogy a fémkatalizátorokon nincs semmi akadálya a paraffin→olefin→aromás reakcióút tényleges érvényesülésének. A tényleges reakcióút tisztázására radioaktív nyomjelzéses kísérleteket végeztünk.

Az n-hexán-1-^{14}C és inaktív n-hexén-1 elegyének felhasználásával nyert eredményeinket a II. táblázat mutatja. Platinakatalizátor esetében a hexénfrakció fajlagos aktivitásának növekedése nagymértékű. A hexán fajlagos aktivitása az inaktív hexén hidrogénezése következtében csökken. Radioaktivitást észleltünk a hexadiénfrakcióban is; a hexadiének mennyisége azonban olyan kicsiny volt, hogy ennek kvantitatív értékelése nem volt lehetséges.

II. táblázat

Radioaktív n-hexán—inaktív hexén-1 elegyének dehidrociklizációja

Katalizátor 0,76 g Pt, t = 360 C°, vivőgáz sebessége: 60 ml/perc hélium

Kísérlet sorszáma	Frakció								
	hexán			hexén			benzol		
	terület mm²	aktivitás tpm	fajl. akt. tpm/mm²	terület mm²	aktivitás tpm	fajl. akt. tpm/mm²	terület mm²	aktivitás tpm	fajl. akt. tpm/mm²
Kiindulási elegy	2 450	270 990	111	1300	6 575	5,1	—	—	—
1222	10 440	990 320	95	2970	89 110	33,5	728	24 570	34
1223	8 310	821 900	99	1940	69 100	35,5	640	23 900	37,5

Nikkelkatalizátoron a hexénfrakció fajlagos aktivitásának növekedése jóval kisebb volt, mint platina esetében. A hexánéhoz viszonyítva kicsi volt a benzol fajlagos aktivitása. Ez arra enged következtetni, hogy a nikkelen is lejátszódik a hexán→hexén átmenet, a paraffin- és az olefin-adszorpció erőssége azonban nagyobb mértékben különbözik egymástól, mint a platinán. Így lehetséges, hogy a hexén kiszorítja a felületről a hexánt, ezért az elegy benzoltartalma elsősorban az inaktív hexénfrakcióból származik. A hexánból keletkezett hexén viszont nehezen tud deszorbeálódni.

Eredményeink — elsősorban radioaktivitás kimutatása a hexadiénfrakcióban — egyértelműen bizonyítják, hogy fémkatalizátorokon is lejátszódik a paraffinszénhidrogének lépcsőzetes dehidrociklizációja, amelynek kezdeti lépéseként egy-egy hidrogénmolekula szakad le a molekulából, amit csak később követ ciklizáció. Nem zárják ki azonban az irodalomban feltételezett és bizonyítottnak vélt, nafténen keresztül történő dehidrociklizációt. Ennek a kérdésnek az eldöntésére egyrészt ciklohexán-^{14}C és inaktív n-hexán, másrészt

III. táblázat

Radioaktív n-hexán és inaktív ciklohexán, ill. inaktív n-hexán és radioaktív ciklohexán elegyének dehidrociklizációja

Katalizátor: 0,76 g platina; *t:* 360°; vivőgáz: 60 ml/perc hélium

Kísérlet sorszáma	Frakció											
	hexán			hexén			ciklohexán			benzol		
	terület mm²	aktivitás tpm	fajl. akt. tpm/mm²	terület mm²	aktivitás tpm	fajl. akt. tpm/mm²	terület mm²	aktivitás tpm	fajl. akt. tpm/mm²	terület mm²	aktivitás tpm	fajl. akt. tpm/mm²
1. kiindulási elegy	5400	396 990	74	—	—	—	2510	2 035	0,8[3]	—	—	—
	7000	524 080	75	—	—	—	3320	10 590	3,1	—	—	—
1307[1]	3880	239 850	62	100	8 600	86	1280	1 900	1,5	1520	43 575	29
1308[2]	5600	358 150	64	210	16 800	80	2160	3 370	1,6	850	23 030	27
1309[2]	3880	234 360	61	140	10 880	78	1460	1 290	0,9	625	18 590	29
2. kiindulási elegy	5730	214 670	37,5	farok	6 400	—	3500	1 100	0,3	—	—	—
1684[1]	2180	60 420	36	40	1 800[4]	45	1380	250	0,2	380	4 880	12,5
1685[1]	2920	103 240	35,5	40	820[4]	21	1380	470	0,3	325	6 100	18,5
1686[1]	5220	203 440	39	120	5 300[4]	44	3000	1 070	0,3	765	13 240	17,5
3. kiindulási elegy[5]	2550	háttér	—	—	—	—	800	30 000	37,5	—	—	—
1100[1]	2800	háttér	—	—	—	—	720	27 300	38	700	11 500	16,5
1101[2]	4180	háttér	—	—	—	—	1250	47 400	38	260	3 900	15

Megjegyzések:

[1] Regenerált katalizátor.

[2] Nem regenerált katalizátor.

[3] A ciklohexánfrakció fajlagos aktivitásának a zérustól való kismértékű eltérését a radioaktív hexán minimális n-heptán szennyezése okozza. A kromatogramokról egyértelműen kitűnik, hogy ahol a ciklohexánfrakció fajlagos aktivitása nagyobb, ott az elválasztás kevésbé tökéletes.

[4] A hexán- és a hexénfrakció elválasztása nem tökéletes; a hexénfrakció radioaktivitása a hexán-„faroknak" megfelelően korrigálva van.

[5] Katalizátor: 0,28 g Pt.

n-hexán-1-^{14}C és inaktív ciklohexán elegyét dehidrociklizáltuk (III. táblázat). A ciklohexán koncentrációját és a katalizátor aktivitását úgy választottuk meg, hogy a hexánból és a ciklohexánból keletkező benzol mennyisége összemérhető legyen.

A katalizátor dezaktiválódása a benzol fajlagos aktivitását, azaz a hexán dehidrociklizáció és a ciklohexán dehidrogénezés sebességeinek arányát nem befolyásolta lényegesen.

Egyik esetben sem észleltük a ciklohexánfrakció fajlagos aktivitásának megváltozását, ami arra mutat, hogy sem nikkel-, sem platina-katalizátoron nem kell számolnunk mérhető sebességű hexán→ciklohexán reakcióval. Nincs okunk feltételezni azt, hogy a ciklohexán radioaktivitása azért nem változott meg, mert a keletkezett termék nem deszorbeálódott a felületről, hiszen fémkatalizátorokon a ciklohexán és deutérium között jelentős mértékű izotópkicserélődést észleltek [34], amelynek lejátszódása ugyanúgy disszociatív adszorpción keresztül játszódik le, mint a ciklohexán dehidrogéneződése [35]. Ezt a tényt tríciummal borított katalizátor felhasználásával kívánjuk ismételten ellenőrizni.

Munkánk teljessé tétele érdekében meg kellett vizsgálnunk azt is, hogy lejátszódik-e olefin → cikloparaffin reakciómenet. Ebből a célból hexén-1-1-^{14}C és inaktív ciklohexán elegyét dehidrociklizáltuk. A IV. táblázat adatai tanúsítják, hogy a hexén és a ciklohexán között sem észleltük a radioaktivitás semmiféle átmenetét. Az általánosan elfogadott mechanizmus e tekintetben módosításra szorul: a dehidrociklizáció során nem észleltük semmiféle nafténgyűrűs közbenső termék keletkezését.

Megvizsgáltuk n-hexén-1-1-^{14}C és ciklohexén elegyének dehidrociklizálását is. A hexén és a ciklohexén között sem tapasztaltunk mérhető radioaktivitásátmenetet, bár a pontos mérést itt az a körülmény nehezítette, hogy a kromatogramon a ciklohexén és a hexadién-2,4 transz-transz izomerjének csúcsa némileg átfedte egymást, így a hexénből származó radioaktív hexadiént és az inaktívnak feltételezett ciklohexént nem sikerült tökéletesen elválasztanunk.

Radioaktív nyomjelzéses kísérleteink még nincsenek lezárva: az itt megállapított összefüggéseknek valamennyi alkalmazott katalizátortípusra való kiterjesztésén dolgozunk, és vizsgáljuk a reakció néhány paraméterének befolyását.

4. A kísérleti eredmények értékelése

Kísérleteink arra mutatnak, hogy nem tarthatók fenn a fémkatalizátorokon lejátszódó dehidrociklizációra vonatkozó eddigi elképzelések. Így például módosításra szorulnak azok a hipotézisek, amelyek az aromatizálás primer lépéseként közvetlen paraffin→naftén átmenetet, ill. a primer lépésként kelet-

IV. táblázat

Radioaktív hexén-1 és inaktív ciklohexán elegyének dehidrociklizációja

Katalizátor: 0,76 g platina; *t*: 360°; vivőgáz: 60 ml/perc hélium

Kísérlet sorszáma	Frakció														
	hexán			hexén			ciklohexán			ciklohexén és hexadiének			benzol		
	terület mm^2	aktivitás tpm	fajl. akt. tpm/mm^2	terület mm^2	aktivitás tpm	fajl. akt. tpm/mm^2	terület mm^2	aktivitás tpm	fajl. akt. tpm/mm^2	terület mm^2	aktivitás tpm	fajl. akt. tpm/mm^2	terület mm^2	aktivitás tpm	fajl. akt. tpm/mm^2
Kiindulási	150	—	—	4630	485 520	105	5850	3540	0,6	—	—	—	—	—	—
elegy	165	—	—	5350	544 250	102	6740	4680	0,7	—	—	—	—	—	—
1231	1430	159 300	112	720	88 140	122	3400	1430	0,4	85	3610	42	1220	100 710	82
1232	1950	183 410	94	1510	147 550	94	5800	2700	0,5	55	1230	22	1220	76 930	63
1233	1920	184 100	96	900	88 354	98	4700	2020	0,4	70	2380	35	1080	63 260	59

V. táblázat

Különböző katalizátorok aktivitásának összehasonlítása
a nyíltszénláncú szénhidrogének dehidrociklizációja és a ciklohexán dehidrogénezés folyamatában

t: 360°; vivőgáz: 60 ml/perc hélium, egy alkalommal 6—6 μl szénhidrogént adagoltunk be.
Katalizátorok: 0,16 g $Ni.Al_2O_3$ (266 m^2/g)
0,16 g Pt (9,1 m^2/g)
0,59 g Ni (3,5 m^2/g)

Kiindulási szénhidrogén	A benzolképződés											
	abszolút mennyisége, mg			relatív mennyisége a katalizátum súly%-ában			1 m^2 katalizátor felületén, $\mu g/m^2$			Látszólagos aktiválási energiája, kcal/mol		
	Pt	Ni	$Ni.Al_2O_3$	Pt	Ni	$Ni.Al_2O_3$	Pt	Ni	$Ni.Al_2O_3$	Pt	Ni	$Ni.Al_2O_3$
n-hexán	0,03	0,008	0,06	1,4	0,4	2,8	21	3,9	1,4	10	—	22
hexén-1	0,04	0,03	0,11	1,7	1,5	6,2	28	14,6	2,6	8	18	21
ciklohexán	1,36	0,05	1,28	57	1,6	41,2	940	24	30	6	7	9
ciklohexén	2,04	1,67	2,1	98,4	69,7	93,5	1400	810	50	—	—	—

kezett olefin közvetlenül nafténmolekulává való átalakulását tételezték fel. Kísérleti körülményeink között a konjugált kettős kötésű hexadiének képződése tekinthető kulcsfontosságú lépésnek, minden bizonnyal ennek képződése előzi meg az aromás vegyületek kialakulását akár paraffin, akár olefin a kiinduló anyag. Maguk a hexadiénizomerek nemcsak oxidkatalizátorokon [14], hanem fémkatalizátorokon is készségesen aromatizálhatók, amint ezt előzetes kísérleteink kimutatták, keletkezésük tehát nem jelenthet a reakció szempontjából „zsákutcát".

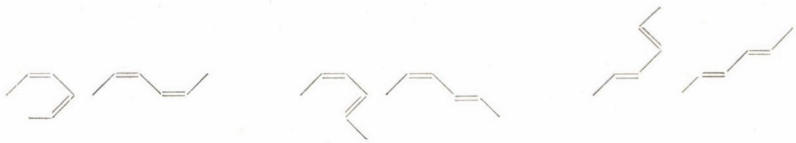
Tanulságos lehet a nyíltszénláncú és ciklikus szénhidrogénekből történő aromás-képződés sebességének összehasonlítása (V. táblázat*). A két folyamat messzemenően analóg — a primer lépés a hexán [6] és a ciklohexán [35] esetében ugyanolyan disszociatív adszorpció, amit hidrogénmolekulák konszekutív leszakadása követ. A két reakciótípus sebessége között észlelt eltérések azzal magyarázhatók, hogy a ciklizálás során gyűrűzáródásnak is végbe kell mennie, ami a ciklohexán-dehidrogénezéstől némileg eltérő energetikai és geometriai problémákat vet fel.

A gyűrűzárási lépés természetéről kísérleteink alapján nem tudtunk pontos felvilágosítást adni. Az oxidkatalizátorokon lejátszódó dehidrociklizáció mechanizmusának tárgyalásánál az irodalom nyitva hagyja azt a kérdést, hogy a heptadién közvetlenül ciklizálhat-e, vagy pedig szükséges heptatrién képződése is [14]. Kísérleteink során hexatriént nem mutattunk ki a reakcióelegyben, de véleményünk szerint az, hogy képződik-e vagy sem — másodlagos kérdés. Sokkal lényegesebb az a megfigyelés, hogy az aromás vegyületek képződésénél nem annyira a hattagú gyűrű primer kialakulása az a mozzanat, amely a reakció további lejátszódására kedvező feltételeket biztosít, hanem sokkal inkább annak tekinthető egy olyan konjugált kettős kötésű rendszer (π-elektron-kvartett) kialakulása, amely a molekulát megfelelően stabilizálja és a gyűrűzáráshoz a megfelelő hidrogénatomokat lazítva, annak lejátszódását elősegíti. A hexadién-2,4-molekulában pl. az 1. és a 6. szénatomokon levő hidrogének a kettős kötésekhez képest α-helyzetben vannak, leszakadásuk és az ezt követő ciklizáció energetikailag tehát sokkal kedvezőbb esélyű, mint a hexánmolekula esetében. A nyiltszénláncú vegyületeknél a geomatriai faktorokat is nagyon lényegesnek kell tekintenünk. Számításba kell vennünk, hogy a gyűrűzáródás lejátszódásához ugyanannak a molekulának két helyen kell adszorbeálódnia, és a gyűrűzárás szempontjából csak a szubsztrátum meghatározott orientációjú adszorpciója kedvező. A statisztikusan számított kedvező lehetőségek aránya a szénlánc növekedtével nő; bizonyos, hogy a ter-

* A látszólagos aktiválási energia meghatározására semmiféle reakcióegyenlet nem állt rendelkezésre, ezért a számításoknál közelítésekkel éltünk: kis konverzióknál (kb. 10%-ig) a a reakciósebességi állandóval arányosnak vett konverziót ábrázoltuk $1/T$ függvényében, így nyertük az Arrhenius-egyeneseket. Nagyobb konverziók esetében — ciklohexánnál — az $\ln(\ln \frac{l}{l-x})$ vs. $1/T$ ábrázolásából nyertük az aktiválási energiát [38].

modinamikai okokon kívül ez a tényező is szerepet játszik a hét- és nyolcszénatomos szénhidrogének könnyebb dehidrociklizálhatóságában.

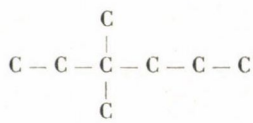
Minden telítetlen kötés kialakulása egy-egy szabad rotációs lehetőség megszűnésével jár. Ez meghatározott alakú molekulák képződését eredményezi: a hexadién-2,4 pl. három geometriai izomer formában, és a középső egyes kötés szabad rotációjának kismértékű gátlását figyelembe véve mindegyik izomer még két-két térállásban létezhet:



cisz-cisz cisz-transz transz-transz

A felsorolt formák közül csak egynek, az első cisz-cisz állásnak a konfigurációja megfelelő a ciklizálás szempontjából, energetikailag viszont a módosulatok között csak kis különbség van. A nem kedvező térállású molekulák adszorbeálódása nem intramolekuláris, hanem intermolekuláris kötések kialakulásához vezethet, ami végsősoron nagymolekulájú polimerek („koksz") képződését eredményezi. Az elsőként felírt konfigurációjú molekulában viszont geometriailag is preformálva van a benzolgyűrű, így végső szénatomján való adszorpciója esetén — éppen a szabad rotáció gátlása miatt — nagy valószínűséggel lejátszódhat a ciklizáció. Mind energetikai, mind geometriai szempontból lényegileg igen hasonló a helyzet akkor is, ha nem hexadién, hanem hexatrién ciklizálását tételezzük fel.

KAZANSZKIJ, LIBERMAN és BATUJEV [11] a paraffin→naftén átmenet bizonyítására 3,3-dimetil-hexánt választottak kiindulási anyagul. Ebből a vegyületből nincs lehetőség konjugált kettős kötésű rendszer kialakítására, tehát a leírt módon nem képes dehidrociklizálódni:



Eredményeink tehát úgy értelmezhetők, hogy a molekulák mintegy „kényszerhelyzetben" a leírt, általánosabb reakcióúttól eltérő módon dehidrociklizálódtak, de nem zárható ki az a lehetőség sem, hogy valamilyen izolált kettős kötésű rendszer alakult ki, és az ebből képződő telítetlen gyűrűs vegyületek részben aromatizálódtak, részben 1,1-dimetilciklohexánná hidrogéneződtek. Kísérleteink alapján szterikusan nem gátolt vegyületek esetében egyértelműen a lépcsőzetes dehidrogénezés tekinthető fő reakcióútnak.

Az iparban végzett dehidrociklizálási folyamatokat (az ún. reformálást) éppen a kokszosodás elkerülése végett hidrogén túlnyomás alatt végzik [36]. Felmerül a kérdés, mennyiben befolyásolja a hidrogén jelenléte a reakciókat.

Kísérleteinkből egyértelműen kitűnik, hogy a hidrogénnek nagy szerepe van a dehidrociklizációs reakció lejátszódásában. A platinakatalizátor regenerálásához hidrogénre volt szükség; a hidrogénezés a nikkelkatalizátorok aktivitását is megnövelte. Kiderült azonban, hogy a dezaktiválódást nem kizárólag a hidrogén távolléte okozta; az aktivitás helyreállításához levegő beadagolása is szükséges volt, de nem volt elégséges. Nyilvánvaló, hogy a képződött kokszréteg „leégetése" után a felületet újra hidrogénnel kellett telíteni. Ugyanakkor a nagy hidrogénfelesleg a reakciót nem befolyásolta kedvezően; a hélium helyett hidrogén vivőgázban végzett kísérleteknél a beadagolt hexén-1 kvantitative hexánná alakult. Többé-kevésbé jelentős hidrogéneződést minden esetben megfigyeltünk, aminek a hexéneken kívül elsősorban a nem konjugált kettős kötésű hexadiének estek áldozatul, mint azt hexadién-1,3 és -1,4 elegyével végzett kísérleteink igazolták. A π-elektronkvartett kialakulása tehát a visszahidrogéneződéstől is hatékonyan védi a molekulát.

A hidrogén mennyiségének tehát bizonyos optimuma van. Vitatható, hogy ezt az optimális mennyiséget mi határozza meg: a hidrogén bizonyos adszorpciós változatának (pl. az ún. C-típusú adszorpciónak [37]) a kialakulása-e, vagy egyszerűen egy bizonyos mértékű felületi telítettség beállítása. Bizonyos, hogy hidrogénnel nagymértékben telített felületen kevésbé valószínű telítetlen molekuláknak szoros egymás mellé történő, és kokszképződést eredményező adszorpciója. A hidrogén szerepet játszik ezen túlmenően a benzol deszorpciójánál is: laboratóriumunkban végzett kísérletek kimutatták, hogy a fémkatalizátorra adszorbeált benzol teljes deszorpciója csak hidrogén segítségével lehetséges [39]. A hidrogénnek bizonyos adszorpcióját döntő tényezőként elfogadni egyelőre megalapozatlan lenne; analógiaként mindenesetre érdekes megemlíteni, hogy a króm-oxid—aluminium-oxid katalizátoron lejátszódó dehidrociklizálás aktív centrumainak egyes szerzők a Cr^{2+}-ionokat tartják [40], amelyek elektront adnak át az adszorptivumnak; lehetséges, hogy az aktív centrumok kialakulásában itt is elektronátadási folyamatok játszanak szerepet, különbözőképpen töltött adszorbeált hidrogénrészecskék részvételével.

Ismeretes, hogy a hidrogén eltávolítása a felületről a fémkatalizátorok aktivitását irreverzibilisen csökkentheti [41]. A hidrogén szerepének tisztázása összefügg a primer disszociatív adszorpció közvetve bizonyított tényével; ennek vizsgálatára kísérleteket tervezünk tríciummal borított katalizátorral; a termékek tríciumtartalma bizonyos felvilágosításokkal szolgálhat a lejátszódó folyamatokra nézve.

IRODALOM

1. KAZANSZKIJ, B. A., PLATE, A. F.: Ber. **69,** 1862 (1936)
2. MOLDAVSZKIJ, B. L., KAMUSER, G. D.: Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR. **1,** 343 (1936)
3. KARZSEV, V. I., SZEVERJANOVA, M. G., SZIOVA, A. N.: Him. tv. topliva **7,** 282, 559 (1936)
4. TAYLOR, H. S., TURKEVICH, J.: Trans. Faraday Soc. **35,** 921 (1939)
5. LIBERMAN, A. L.: Problemi kinetiki i kataliza, Akad. Nauk. SzSzSzR. **6,** 245 (1949).
6. TWIGG, G. H.: Trans. Faraday Soc. **35,** 1006 (1939).
7. PLATE, A. F.: Kataliticseszkaja aromatizacija parafinovih uglevodorov, Izd. Akad. Nauk. SzSzSzR, Moszkva, 1948
8. PITKETHLY, R. C., STEINER, H.: Trans, Faraday Soc. **35,** 979 (1939)
9. PANCSENKOV, G. M., VENKATACSALAM, K. A., ZSOROV, JU. M.: Nyeftyehimija, **4,** 30 (1964)
10. FIESER, L. F., FIESER, M.: Organic Chemistry, Reinhold, New York. 1956
11. KAZANSZKIJ, B. A., LIBERMAN, A. L., BATUJEV, M. I.: Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR. **61,** 67 (1948)
12. BALANDIN, A. A.: Z. physik, Chem. B**2,** 289 (1929)
13. ROZENGART, M. I., MORTYIKOV, JE. SZ., KAZANSZKIJ, B. A.: Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR. **158,** 911 (1964)
14. ROZENGART, M. I., MORTYIKOV, JE. SZ., KAZANSZKIJ, B. A.: Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR. **166,** 619 (1966)
15. TÉTÉNYI P.: Előadás a MTA Katalízis Munkabizottságának ülésén, 1964.
16. TÉTÉNYI P.: Adszorpció és katalitikus hatás a ciklohexán dehidrogénezés mechanizmusában. Doktori értekezés, Budapest, 1965.
17. KAZANSZKIJ, B. A., LIBERMAN, A. L. stb.: V. Petróleum Világkongresszus, Sect. IV., Paper 3, New York, 1959
18. OBOLENCEV, R. D., KUVSIMOVA, N. I.: Zs. Obscsej Himii **22,** 2181 (1952)
19. PINES, H., CHEN, C. T.: Actes 2. congr. internat. de catalyse, Paris, 1960, **1,** 367
20. MITCHELL, J. J.: J. Am. Chem. Soc. **80,** 5848 (1958)
21. PINES, H., CHEN. C. T.: J. Org. Chem. **26,** 1057 (1961)
22. FEIGHAN, J. A., DAVIS, B. H.: J. Catalysis **4,** 594 (1965)
23. SZEMENYENKO, E. I., ROGINSZKIJ, SZ. N., JANOVSZKIJ, M. I.: Kinetika i kataliz **5,** 490 (1964)
24. GAZIJEV, G. A., FILINOVSZKIJ, V. JU., JANOVSZKIJ, M. I.: Kinetika i kataliz **4,** 688 (1963)
25. ROGINSZKIJ, SZ. Z., ROZENTAL, A. L.: Kinetika i kataliz **5,** 104 (1964)
26. GUCZI L.: Előadás a MTA Katalitikus Munkabizottsága ülésén, 1966 máj.
27. TÉTÉNYI, P., BABERNICS, L.: Acta Chim. Hung. **35,** 419 (1963)
28. TÉTÉNYI, P., BABERNICS, L., GUCZI, L., SCHÄCHTER, K.: Acta Chim. Hung. **40,** 387 (1964)
29. RUBINSTEJN, A. M., SZLINKIN, A. A., PRIBITKOVA, N. A.: Izv. Akad. Nauk. SzSzSzR., Otd. Him. Nauk. 814 (1958)
30. KAZANSZKIJ, B. A., SZERGIENKO, SZ. R., ZELINSZKIJ, N. D.: Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR. **27,** 664 (1940)
31. PAÁL, Z., ROZENGART, M. I.: Acta Chim. Hung. **49,** 395 (1966)
32. SUJKIN, N. I., KONONOV, N. F., KASKOVSZKAJA, L. K.: Zs. Obscsej Himii **29,** 2230 (1959)
33. HAISSINSKY, M.: A magkémia és alkalmazásai. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1960.
34. ANDERSON, J. R., KEMBALL, C.: Proc. Roy. Soc. A **226,** 472 (1954)
35. TÉTÉNYI, P.: Acta Chim. Hung. **40,** 157 (1964)
36. ROHRER, J. C., HURWITZ, H., SINFELT, J. H.: J. Phys. Chem., **65,** 1458 (1961)
37. BOND, S. C.: Catalysis by Metals. Acad. Press. London New York 1962. p. 65—99.
38. BASSETT, D. W., HABGOOD, H. W.: J. Phys. Chem., **64,** 769 (1960)
39. TÉTÉNYI P., BABERNICS L.: Előadás a Magkémiai Szimpóziumon, Debrecen, 1965
40. RUBINSTEJN, A. M., SZLOVECKAJA, K. I., BRUJEVA, T. R.: Metodi iszszledovanyija katalizatorov i kataliticseszkih reakcij, Konferencia, Novoszibirszk, 1965, **1,** 276
41. CSŰRÖS, Z., PETRÓ, J.: Acta Chim. Hung. **29,** 321 (1961)

Az előadáshoz kapcsolódó vita során felmerült az a kérdés, hogy nyomjelzéses kísérletekben elegyek bevitele a katalizátorra mennyiben módosíthatja a kérdéses közbenső termék koncentrációjának megváltoztatása útján az egyes részfolyamatok sebességeinek viszonyát, azaz mennyiben befolyásolja az elegyek puszta jelenléte a levont következtetések érvényességét. Szerzők véleménye szerint azonban a kísérleti adatok egyértelműen mutatják az egyik reakcióút (a lépcsőzetes dehidrogénezés) lejátszódását és a másik út (a ciklohexánképződés) le nem játszódását, függetlenül attól, hogy a valóságos reakcióút részfolyamatainak sebessége mekkora. A vita során az a vélemény alakult ki, hogy az ismertetett adatokon túlmenően a részfolyamatok sebességeinek arányát csak a kinetikus izotóp módszer segítségével lehetne

meghatározni, ennek alkalmazása azonban csak az egyes, adszorpciós és deszorpciós részfolyamatok sebességének legalább hozzávetőleges ismeretében szolgáltathatna valóságos eredményeket, amit azonban az adott és az alapfeladat megoldása szempontjából előnyös kísérleti rendszer nem tesz lehetővé.

Az alkalmazott impulzus-technikával kapcsolatban a vélemények megegyeztek abban a tekintetben, hogy a reakció mechanizmusának vizsgálatára valóban számos előnyt biztosít, arra nézve viszont megoszlottak a vélemények, hogy — tranziens rendszerről lévén szó — végezhetők-e egyáltalán ezzel a módszerrel kinetikai mérések és ha igen, mi azok interpretálásának helyes módja. Az a vélemény alakult ki, hogy ilyen mérések végzésének szükséges feltétele, hogy a kiindulási anyag és a termék ne kromatografálódjon szét magán a katalizátoron; ez teljesültnek látszik, ha a katalizátorréteg hossza kicsiny ahhoz a gáztérfogathoz képest, amelyben a beadagolt minta eloszlik. A legfőbb problémát a térsebesség definiálása okozza; általában helytelennek tartották a szerzők által megkísérelt interpretációt, a térsebességnek a beadagolt minta nagysága és a katalizátor mennyiségének hányadosaként való meghatározását. Az impulzusrendszerben végzett kinetikai mérések problémája tehát távolról sem tekinthető tisztázott kérdésnek.

Kémiai Közlemények 28. kötet 1967. p. 33—47

MAKROMOLEKULÁK ÉS SZOLRÉSZECSKÉK KÖLCSÖNHATÁSA*

ROHRSETZER SÁNDOR, a kémiai tudományok kandidátusa

(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszéke, Budapest)

Érkezett 1966. október 28-án

Bevezetés

A Kolloidkémiai Tanszék egyik tudományos munkaterülete a kolloidrészecskék kölcsönhatásának vizsgálata. E területen belül korábban elsősorban az azonos minőségű szolrészecskék egymásközötti és az azonos minőségű makromolekulák egymásközötti kölcsönhatásával foglakoztunk. Az utóbbi néhány évben a munka kiterjedt a szolrészecskék makromolekulákkal, valamint asszociációs kolloidokkal való kölcsönhatásának tanulmányozására, továbbá a különböző minőségű makromolekulák kölcsönhatásának, összeférhetőségének vizsgálatára. A kölcsönhatás tanulmányozása egyelőre nagyrészt inkoherens (folyékony) diszperz rendszerekben történik és távolabbi célkitűzés eme kolloidok koherens (szilárd) rendszereinek vizsgálata.

Itt azokról az eredményekről számolunk be, amelyeket az utóbbi két-három évben a szolok és makromolekulák kölcsönhatásának vizsgálata során értünk el.

A makromolekulák szolokra gyakorolt védő-, ill. érzékenyítő hatását az 1900-as években ZSIGMONDY fedezte fel. A védőhatást az ún. aranyszám meghatározásával vizsgálják. Megállapítják a makromolekula ama mennyiségét, amely meghatározott körülmények között az aranyszol koagulálását megakadályozza. Az aranyszámmal analóg módon történik az ún. rubinszám, ill. vasszám meghatározása is.

Ebben az időszakban igen nagyszámú természetes makromolekulás anyag hatását vizsgálják, és az arany-, ill. rubinszám alapján a védőhatás nagyságát kívánják jellemezni. Kitűnik azonban, hogy a védőhatás sorrendje a szol minőségétől is függ, sőt az egyes makromolekulák nem is minden szolra fejtenek ki védőhatást. Nem lehet tehát megadni olyan — a védőhatást jellemző — számot, amely a makromolekulás anyagokat ebből a szempontból egyértelműen jellemezné. Hasonló eredményekre vezetett az érzékenyítő hatás tanulmányozása is. E vizsgálatokból lényegében csak azt a következtetést lehetett levonni,

* Az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságának 1966. június 30-i ülésén elhangzott előadás.

hogy a kölcsönhatás nagymértékben specifikus. Általános érvényű megállapítás viszont az, hogy az érzékenyítő hatás kis, a védőhatás pedig nagy makromolekula töménység mellett érhető el. Tekintettel arra, hogy a felhasznált makromolekulák többnyire polielektrolitek, az érzékenyítő hatást a szolrészecskék elektrokinetikus potenciálja csökkenésének, a védőhatást pedig a burkolásos vagy tapadásos védelemnek tulajdonítják. Később a jelenség gyakorlati alkalmazására is sor került. Legismertebb a vörösiszap koagulálásának és ülepedési sebességének lisztte történő növelése.

A következő évtizedekben e területen újabb jelentős eredmény nem született. Az ipari fejlődés azonban az 1950-es években a kutatók figyelmét ismét erre a területre irányította. A szuszpendált állapotban történő érdúsítás, a szennyvizek megszüntetésének kérdése, és több más ipari probléma felvetette az elektrolitoknál hatékonyabb koagulátorok alkalmazását. Az elektrolitokkal való koaguláltatás ugyanis — különösen a néhány mikron szemcseméretű, kis töménységű — szuszpenziók megszüntetésére nem alkalmas. Ilyen szuszpenzióknál a hőmozgás már jelentéktelen, tehát az ütközések gyakorisága, vagyis a koagulálás sebessége is kicsi. Ha koagulálás mégis bekövetkezik, a kis fajlagos felület miatt — a részecske egységnyi tömegére eső tapadófelület nagysága is kicsiny — a már létesült aggregátumok a folyadékban bekövetkező áramlás hatására könnyen primer részecskékre esnek szét. Ilyen esetben is igen jó eredményt értek el néhány makromolekulás anyaggal, különösen polielektrolitekkel. Ezek 0,1%-nál higabb szuszpenziókat már 10^{-3}. . .10^{-4} g/l töménységben is koaguláltatnak.

A makromolekulák intenzív koaguláltató hatásának okát La Mer, Smellie és munkatársaik [1] tisztázták ama vizsgálatok során, amelyekre az USA Atomenergiai Bizottságától kaptak megbízást. Céljuk volt az uránvas-foszfát iszap kolloidkémiai tulajdonságainak vizsgálata abból a szempontból, hogy a melléktermékként nyert foszfátiszapot műtrágyagyártás céljára gazdaságosan kinyerjék. E szuszpenzió elektrolitokkal koaguláltatható, szűrése, vagyis víztelenítése azonban igen nehéz. Polimerek alkalmazásával a szűrési sebességet tizenötszörösére lehetett növelni.

Elméleti megfontolásaikban — kiindulva abból a tapasztalati tényből, hogy a koagulálást semleges makromolekulák is előidézhetik, valamint abból, hogy a koagulum struktúrája jelentősen különbözik az elektrolittal nyert koagulumétól — a makromolekulák koaguláltató hatását nem az elektrokinetikai potenciál csökkenésének, hanem Michaels [2] elképzelésével egyezően az ún. hídkötések kialakulásának tulajdonítják.

Az elmélet értelmében a makromolekulák szegmenseinek egy része a részecskék felületén adszorbeálódik, mások viszont az oldatba nyúlnak. Az utóbbiak képesek egy szomszédos részecske felületén adszorbeálódni, és ily módon térhálós szerkezetű aggregátumokat létrehozni. Az elméletből levonható következtetés — a tapasztalattal egyezően — az, hogy nagy polimertöménység

esetén koaguláltató hatás nincs. Ennek az az oka, hogy a makromolekulák a részecske felületét teljesen beburkolják, és így az oldatba nyúló szegmensek a szomszédos részecskéken nem adszorbeálódhatnak. Kimutatták, hogy a makromolekulák hatására a szuszpenziók ülepedési sebessége, szűrhetősége a $\Theta(1-\Theta)$ kifejezéssel arányosan változik, ahol Θ a részecske felületének makromolekulákkal borított hányada. A makromolekulák koaguláltató hatása tehát legintenzívebb abban az esetben, ha a felület félig borított, mivel ez az állapot a legkedvezőbb a hídkötések kialakulására. Vizsgálataik szerint a makromolekulák koaguláltató hatásának feltételei az alábbiak:

a) A makromolekula adszorbeálódjék a részecske felületén;

b) A makromolekula ne feküdjék rá teljesen a felületre, hanem legyenek oldatba nyúló szegmensei;

c) Az oldatba nyúló szegmensek elegendő hosszúak legyenek, és kellő számban álljanak rendelkezésre;

d) Maradjanak fedetlen felületrészek.

Ezeken az általános elveken túlmenően ma még keveset tudunk mondani arról, hogy milyen tényezőktől függ e feltételek teljesülése. Hiányos ismereteink okát abban jelölhetjük meg, hogy a vizsgálatok a gyakorlati igényeknek megfelelően túlnyomórészt szuszpenziókkal történtek. Ez az alábbi következményekkel jár:

a) A stabilitás főleg csak az ülepedési sebesség mérésével vizsgálható.

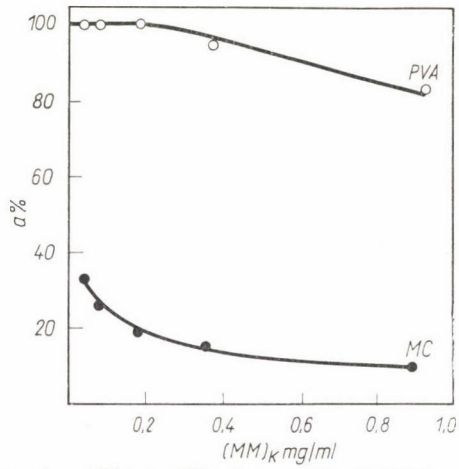
b) Az adszorpció folyamata nem választható el a hídkötés kialakulásától (szuszpenzióhoz polimert adva egymás mellett megy végbe az adszorpció és a hídkötés kialakulása);

c) Nincs megfelelő módszer a hídkötések erősségének vizsgálatára;

d) A szuszpenzók kis fajlagos felülete miatt nehézséget jelent a makromolekula adszorpciójának vizsgálata.

Munkánk során olyan modelleket kerestünk, amelyek lehetővé teszik az említett nehézségek kiküszöbölését. Vizsgálatainkat ezért szolokon végeztük, és semleges makromolekulák hatását tanulmányoztuk. Szolok esetében a stabilitás többféle módszerrel (zavarosságmérés, koagulálóérték, koagulálási fok meghatározás) vizsgálható. A makromolekula — miután nincs töltése — a szol elektrokinetikai potenciálját alig befolyásolja. A szol nagy fajlagos felülete lehetővé teszi az adszorpció pontosabb mérését, s az adszorpció folyamata elválasztható a hídkötések kialakulásától. Ezt az teszi lehetővé, hogy a semleges makromolekulák a részecskéken ugyan adszorbeálódnak, de elegendő nagy elektrokinetikai potenciál esetén, a részecskék hőmozgása miatt, hídkötések nem alakulhatnak ki. Lehetőségünk van tehát arra, hogy az adszorpciós egyensúly beállása után csökkentsük az elektrokinetikai potenciált, és így lehetővé tegyük a hídkötés képződését. Egyes modellrendszerek esetén ki tudtunk dolgozni olyan módszert is, amely alkalmas a különböző makromolekulák által létrehozott hídkötések relatív erősségének mérésére.

A vizsgálatokat a következő 0,1—0,2% töménységű szolokon végeztük: vas(III)-hidroxid, aluminium-hidroxid, ón(IV)-hidroxid, berlinikék, ezüst-jodid és arzén-triszulfid. A felhasznált makromolekulák: polivinilalkohol (PVA), polivinil-pirrolidon (PVP), metil-cellulóz (MC) és polietilén-glikol (PEG). Ezek dializált, nem frakcionált készítmények voltak. A PEG molekulasúlya 5000, a többié 80 000—120 000 között volt.



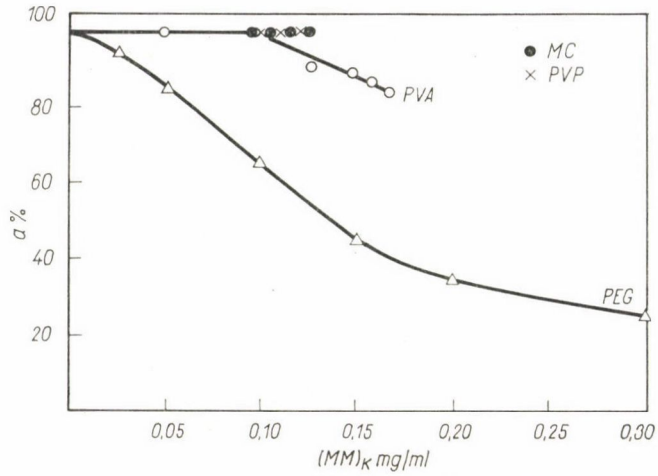
1. ábra. PVA és MC adszorpciója $Fe(OH)_3$-szolon

Makromolekulák adszorpciója szolokon

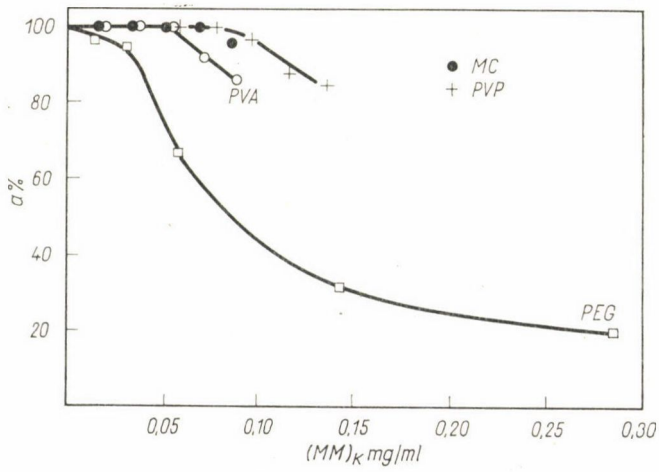
Makromolekulák adszorpciós izotermájának felvétele szolokon metodikailag nem könnyű, mivel nehéz a szolrészecskéket a közegtől elkülöníteni. A legszabatosabb az lenne, ha a szol—polimer elegyet olyan centrifugális gyorsulás alkalmazásával ultracentrifugálnánk, amelynél a szolrészecskék már kiülepednek, míg a makromolekulák koncentrációeloszlása gyakorlatilag változatlan marad. Ultracentrifuga hiányában oly módon jártunk el, hogy a részecskéket a polimert tartalmazó szol elektrolittal való koaguláltatása után laboratóriumi centrifugában különítettük el. Párhuzamos vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a koaguláltató elektrolit a polimer adszorpcióját nem befolyásolja. A maximálisan adszorbeált mennyiséget ily módon meghatározni nem lehet, mivel bizonyos polimertöménység felett a szol nem koaguláltatható. Ez a nehézség úgy küszöbölhető ki, hogy a polimert a már koaguláltatott szolhoz adjuk. Az így meghatározott adszorbeált mennyiség azonban általában kisebb, mintha az adszorpció szol állapotban történik. Az adszorpciós egyensúly szol állapotban 2—3 óra alatt beáll. A polimer oldat egyensúlyi töménységét kénsavas kálium-dikronát oldattal való roncsolással határoztuk meg.

Eredményeink szerint a vizsgált polimerek közül egyik sem adszorbeálódik aluminium-hidroxid, ón(IV)-hidroxid és berlinikék szolon. A makro-

molekulák vas(III)-hidroxid szolon mért adszorpciójának eredményei az 1. ábrából láthatók. A szokásos ábrázolási módtól eltérően az abszcisszán az egyensúlyi makromolekula-töménység helyett a kezdetit, az ordinátán a fajlagos adszorbeált mennyiség helyett az adszorbeált mennyiség %-át (*a*%)



2. ábra. Makromolekulák adszorpciója As_2S_3-szolon



3. ábra. Makromolekulák adszorpciója AgI-szolon

tüntettük fel. *a*% megadja, hogy a szolhoz hozzáadott makromolekula hány százaléka adszorbeálódik. Ez az ábrázolási mód célszerűnek mutatkozott, mivel így a stabilitás vizsgálati eredmények az adszorpcióval könnyen összevethetők. Vas(III)-hidroxid szolon jól adszorbeálódik a PVA, kismértékben az MC, nem adszorbeálódik a PVP, valamint a PEG. Párhuzam mutatkozik az adszorbeálódó képesség és a makromolekula hidroxilcsoportjainak száma között.

A PVP hidroxilcsoportot nem tartalmaz, a PEG csak a láncvégeken, a PVA, ill. az MC monomerenként egyet. Az utóbbinál azonban csak a főláncban levő minden hetedik atomra esik egy OH-csoport, és — a molekula merevebb lévén — az oldatba nyúló szegmenshossz is nagyobb. Ezért az adszorpciós erők az egységnyi molekulasúlyra vonatkoztatva MC esetén lényegesen kisebbek. Véleményünk szerint ennek tulajdonítható az, hogy PVA esetén mintegy 0,2 mg/ml töménységig a szolhoz adott PVA teljes mennyisége adszorbeálódik ($a\% = 100$), vagyis az egyensúlyi koncentráció nulla.

Az arzén-triszulfid és ezüst-jodid szolon mind a négy polimer adszorbeálódik (2., és 3. ábra).

A különböző polimerek adszorbeálódó képességének sorrendje a két szolon azonos. A PEG a legkisebb mértékben adszorbeálódik, aminek valószínű oka az, hogy molekulasúlya egyhuszada a többi polimernek.

A maximálisan adszorbeált mennyiséget — mint már említettük — az általunk alkalmazott módszerrel meghatározni nem lehet. Az adszorbeálódó képesség jellemzésére ezért feltüntettük azokat az adszorbeált mennyiségeket, amelyek 0,01 mg/ml egyensúlyi polimer koncentrációhoz tartoznak (I. táblázat).

I. táblázat

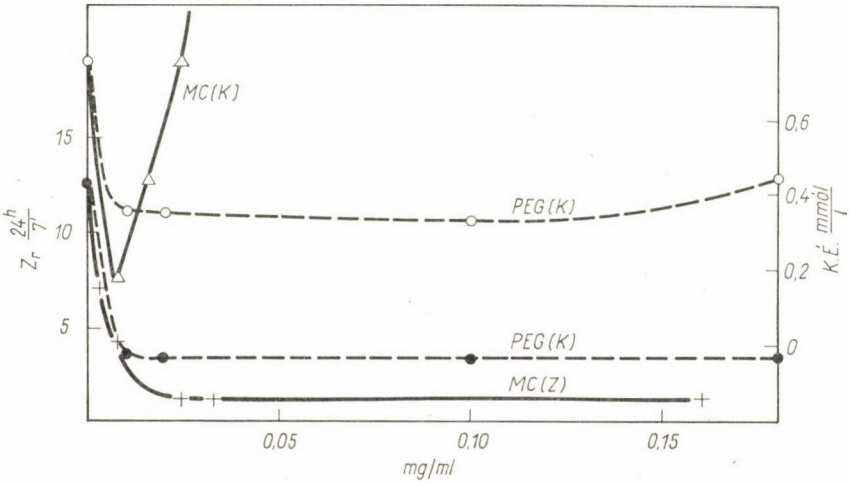
Fajlagos adszorbeált mennyiség (mg/g) 0,01 mg/ml *egyensúlyi makromolekula-töménység esetén*

Polimer	$Fe(OH)_3$	As_2S_3	Ag
PVA	206	77	22
MC	5,8	≥ 83	≥ 23
PVP	0	≥ 80	29
PEG	0	30	9,3

Az adatokból a különböző szolok adszorbeáló képességére egyelőre még nem tudunk következtetni, mivel fajlagos felületüket pontosan nem ismerjük. Bizonyos azonban, hogy a vas(III)-hidroxid-szol fajlagos felülete a legnagyobb, és legkisebb az ezüst-jodid-szolé.

A vizsgált szolok száma még nem elegendő nagy ahhoz, hogy összefüggést keressünk az adszorbeáló képesség és a szolrészecskék anyagi minősége között. Említésre érdemes azonban az, hogy szoros összefüggés van a vizsgált szolok adszorbeáló képessége és repeptizálhatósága között. Repeptizálhatóságon azt értjük, hogy egy szol koaguláltatása után a koagulum peptizálással milyen mértékben vihető ismét szol állapotba. A vizsgálat a következőképpen történik: A szolt elektrolittal koaguláltatjuk, s a koagulumból az elektrolitot centrifugás dekantálással eltávolítjuk. A koagulumhoz peptizátort adunk, és meghatározzuk, hogy a koagulum hány %-a peptizálódik [3]. Vizsgálataink szerint az aluminium- és ón(IV)-hidroxid, valamint a berlinikék repeptizál-

hatósága igen nagy. Már kis peptizátortöménység esetén is teljes a peptizáció. Az arzén-triszulfid- és ezüst-jodid-szol repeptizálhatósága a legkisebb, a vas(III)-hidroxid-szol közbülső helyet foglal el. Minél kisebb tehát egy szol repeptizálhatósága, annál nagyobb a részecskék adszorbeáló képessége olyan értelemben, hogy az aluminiumhidroxid-, ón(IV)-hidroxid és berlinikék szolon a négy polimer közül egyik sem, a vas(III)-hidroxid szolon



4. ábra. A MC és PEG befolyása az AgI-szol koaguláló értékére, és zavarosságváltozására

csak a sok OH-csoportot tartalmazó PVA és MC, az ezüst-jodid és arzéntriszulfid szolon viszont mind a négy vizsgált polimer adszorbeálódik. A párhuzam érthető, mivel mindkét jelenség a részecskék felületi energiájával áll összefüggésben. Meg kell itt jegyeznünk, hogy VERWEY és OVERBEEK szerint [4], a repeptizálhatóságot az elektromos kettősréteg szerkezete, a potenciálgörbék lefutása szabja meg. Ezt a feltevést azonban korábbi vizsgálataink nem igazolták [3].

Makromolekulák befolyása a szolok állandóságára

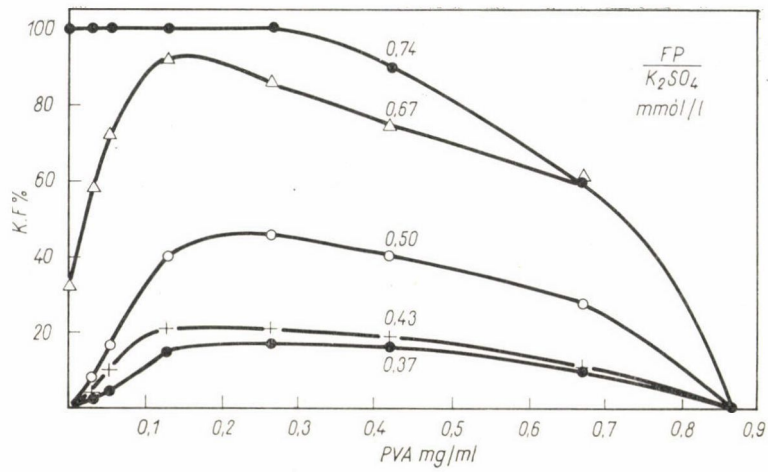
A makromolekulák szolokra kifejtett stabilizáló és érzékenyítő hatása különböző módszerekkel vizsgálható. A lehetséges módszerek tárgyalása azért indokolt, mert sok esetben az alkalmazott módszertől függ, hogy a polimer töménységének függvényében érzékenyítő vagy védőhatást, ill. mindkettőt tapasztaljuk-e. Ez az oka annak, hogy az irodalomban sokszor ellentmondó eredményeket találunk. Ugyanazon szol-polimer rendszer esetén egyik szerző szerint a polimer töménységétől függően csak védőhatás tapasztalható, a másik szerint érzékenyítő és védőhatás is.

A kölcsönhatás tanulmányozására általában a koaguláló értéket mérik. E célból meghatározzák valamely elektrolit ama töménységét, amelynél bekövetkezik a szol koagulálása. Érzékenyítő hatás esetén a koaguláló érték csökken, védőhatás esetén nő. A kölcsönhatás vizsgálatára alkalmazzák a zavarosságváltozás mérését is. Ez a módszer általánosan nem használható, csak kis stabilitású szolok vizsgálatára alkalmas, amelyek időben gyorsan durvulnak, és így zavarosságuk is változik. A 4. ábrán saját méréseinkből kétféle vizsgálati módszerrel nyert néhány adatot mutatunk be. Meghatároztuk az ezüst-jodid szol koaguláló értékét *(K)*, valamint zavarosságát *(Z)* az MC és PEG töménységének függvényében. A zavarosságot a szol és polimer elegyítésétől számított hetedik percben és 24. órában mértük. A stabilitást a két zavarosság hányadosával (24^h/7perc) jellemeztük. Az eredmények alapján arra következtethetnénk, hogy a PEG a vizsgált töménység intervallumában stabilizál. Az MC a zavarosságmérés alapján stabilizál, a koaguláló érték alapján kis töménységben érzékenyít, nagyobban stabilizál.

Az eredmények tehát részben ellentmondók, de hangsúlyoznunk kell, hogy ezek az eredmények igen jól reprodukálhatók, tehát nem mérési hibák következményei. A látszólagos ellentmondás oka az, hogy a szol a kétféle vizsgálati módszer alkalmazásakor lényegesen különböző stabilitású állapotban van. Koaguláltatáskor az elektrolit hatására a részecskék izoelektromos állapotba jutnak, míg a zavarosság mérése a részecskék elektrokinetikai potenciálját nem változtatja meg. Mindenesetre látható, hogy e vizsgálati módszerek — ha a hídkötések kialakulásának lehetőségeit és feltételeit kívánjuk vizsgálni — nem kielégítőek. A megfelelő módszer hiánya arra vezethető vissza, hogy a hídkötések kialakulásának szerepét a koagulálásban szuszpenzióknál kezdték vizsgálni. Azok a kritériumok viszont, amlyeket a hídkötések kialakulásának feltételeiként megállapítottak, szolok esetében nem elégségesek. Szuszpenziók esetében az alapvető feltétel a makromolekula adszorpciója és az oldatba nyúló szegmensek léte. E feltételek teljesülése azonban nem idézi elő szükségszerűen a szolok koagulálását. Ha a részecskék közötti taszító potenciál elég nagy távolságban hat, a részecskék nem juthatnak, ill. csak igen rövid ideig tartózkodhatnak egymás közelében, ezalatt nem, vagy csak kevés szegmens adszorpciója következhet be. Az esetleg hídkötést létesítő néhány szegmens viszont a szolrészecskék hőmozgása következtében leszakad. A 4. ábrán látható eredmények és az ismertetett megfontolások alapján dolgoztunk ki olyan vizsgálati módszert, amely véleményünk szerint alkalmas a szolok és makromolekulák kölcsönhatásának tanulmányozására.

A szolhoz növekvő töménységben polimert adunk, majd az ütközések gyakoriságának növelése céljából a mintákat meghatározott ideig és intenzítással rázatjuk. Ezt követően centrifugáljuk, a szolt az üledékről leöntjük és meghatározzuk töménységét. A koagulált mennyiséget az eredeti szoltöménységre vonatkoztatva százalékban adjuk meg. Ez az érték a koagulálási

fok (KF%). A kísérletet megismételjük oly módon, hogy a polimert tartalmazó szol elektrokinetikai potenciálját elektrolit adagolásával fokozatosan csökkentjük. E módszerrel minden olyan szolnál sikerült kimutatni a polimer-koncentráció függvényében az érzékenyítő és stabilizáló hatást is, amely a polimert adszorbeálja. Ha adszorpció nincs, akkor a KF%—polimer-koncentráció koordináta rendszerben az abszcisszával párhuzamos egyeneseket nyerünk, vagyis a polimer a szol stabilitását nem befolyásolja. Ez az eset áll fenn alumíniumhidroxid, ón(IV)-hidroxid, berlinikék és az összes vizsgált polimer, valamint a



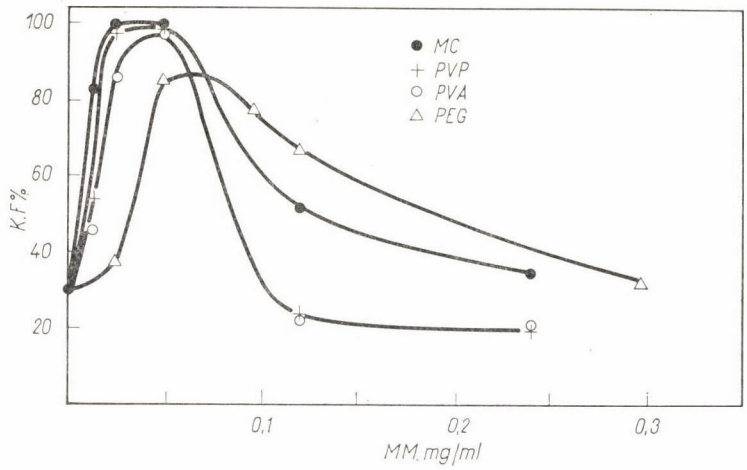
5. ábra. A PVA befolyása a $Fe(OH)_3$-szol stabilitására különböző töménységű koaguláltat elektrolit jelenlétében

vas(III)-hidroxid szol és MC, PVP és PEG esetén. Az MC ugyan adszorbeálódik a vas(III)-hidroxid szolon, de a PVA-nál majdnem két nagyságrenddel kisebb mértékben.

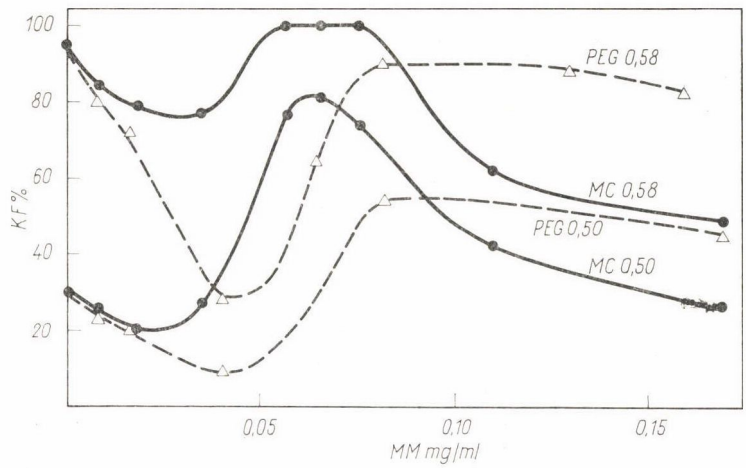
Az 5. ábra a vas(III)-hidroxid—PVA rendszer stabilitási viszonyait mutatja. 0,2 mmól/l káliumszulfát-töménység esetén még nincs koagulálás, sem érzékenyítő-, sem védőhatás nem mutatható ki. Az elektrolit-töménység növelésével a szol elektrokinetikai potenciálja csökken, a hídkötések kialakulása közepes polimertöménység estén koagulálást, érzékenyítést idéz elő. 0,67 mmól/l kálium-szulfát-töménység esetén már a polimert nem tartalmazó szol is részlegesen koagulál. Ha a kálium-szulfát-töménység 0,74 mmól/l-nél nagyobb, a polimert nem tartalmazó szol teljesen koagulál, tehát már csak stabilizáló hatást tapasztalhatunk.

Ha az eredményeket összevetjük az adszorpcióval (1. ábra), látható, hogy a hídkötések kialakulása a legnagyobb mértékű koagulálást olyan kezdeti PVA-töménységnél idézi elő, amelynél az egyensúlyi PVA-koncentráció még zérus.

A vas(III)-hidroxid szol és a PVA kölcsönhatását a koaguláló érték alapján vizsgálva, a jelenségről lényegesen szegényebb képet kapunk. A polimer töménységének növekedésével 0—0,42 mg/ml között a koaguláló érték 0,78—1,04 mmól/l-ig nő, majd 0,77 mg/ml töménységnél 350 mmól/l-nél nagyobb lesz. Érzékenyítő hatást tehát nem tapasztalunk.



6. ábra. Makromolekulák befolyása az AgI-szol stabilitására



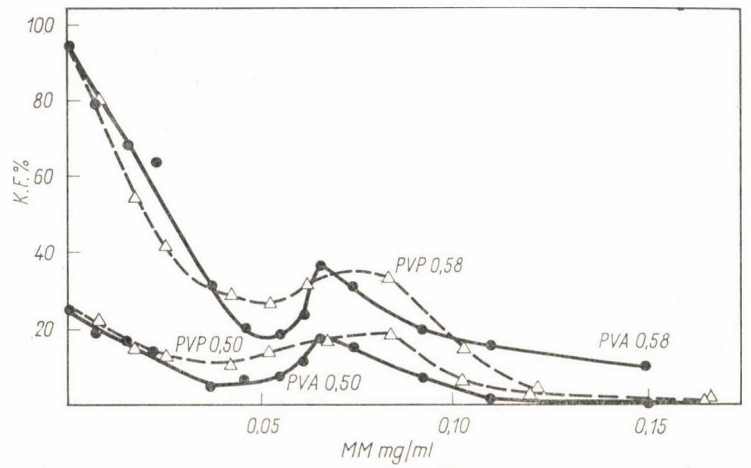
7. ábra. As_2S_3-szol stabilitásának függése a PEG és MC töménységétől 0,50 és 0,58 mmol/l $BaCl_2$ töménység esetén

A 6. ábra az ezüst-jodid szol kölcsönhatását mutatja különböző polimerekkel. Ez a szol kis stabilitású, a koagulálás az elektrokinetikus potenciál csökkentése, tehát elektrolit hozzáadása nélkül is bekövetkezik.

Ezért polimerenként csak egy görbét — a koaguláltató elektrolitot nem tartalmazót — tüntettünk fel. Mind a négy polimer kis töménységben érzéke-

nyít, nagy töménységben stabilizál. 0,3 mg/ml polimertöménység felett a koagulálási fok csak 3—5%. (Ezek az adatok az ábrán nem szerepelnek.) A koagulálás maximuma, a PEG kivételével, ez esetben is 0 egyensúlyi polimertöménységnél van.

Az arzén-szulfid szol vizsgálata során eddig ismeretlen jelenségsort tapasztaltunk (7. ábra). Az eredményeket 0,50 és 0,58 mmól/l $BaCl_2$ töménység esetén tüntettük fel.



8. ábra. As_2S_3-szol stabilitásának függése a PVP és PVA töménységétől 0,50 és 0,58 mmol/l $BaCl_2$ töménység esetén

A 7. ábrából látható, hogy a polimertöménység növekedésével stabilizáló, érzékenyítő, majd ismét stabilizáló hatás lép fel. (A jelenség maga analóg az ún. „szabálytalan sor" szabályával.) E hatás különösen a PEG és MC esetén jelentős. Hasonló lefutású görbéket nyerünk PVP és PVA esetén is (8. ábra), bár ezekben az esetekben a polimert nem tartalmazó szolhoz viszonyítva csak stabilizáló hatás van. Az érzékenyítő hatás csak 0,04—0,05 mg/ml polimert tartalmazó szolhoz viszonyítva jelentkezik. A kis töménységben tapasztalt stabilizáló hatás oka valószínűleg az, hogy a makromolekula a felületre simul, és nincs elegendő számú és hosszú oldatba nyúló szegmens, amely hídkötést hozhatna létre. Az ilyen jellegű adszorpció viszont burkolásos védelmet idéz elő. A polimertöménység növekedésével az egy szegmensre jutó felület csökken, és ez az oldatba nyúló szegmensek számának, ill. hosszának növekedését idézi elő. Ily módon lehetőség nyílhat hídkötések kialakulására is. Ez a lehetőség azonban korlátozott, mivel a molekuláknak az felületre simulása miatt kevés a fedetlen felületrész. Ennek eredményeképpen a hídkötés létrejöttét jelző maximumok különösen a PVA és PVP esetén igen kicsik. Az elképzelés helyességét — véleményünk szerint — az is bizonyítja, hogy a kis töménységben mutatkozó stabilizáló hatás legkisebb az MC esetén. A koagulálási fok 95%-ról

csak 75%-ra csökken, mivel a MC merev láncú molekula, és így a felületre való rásimulása a legkevésbé lehetséges. A hídkötések kialakulásának ez viszont kedvez, és valóban maximális koaguláltató hatás tapasztalható.

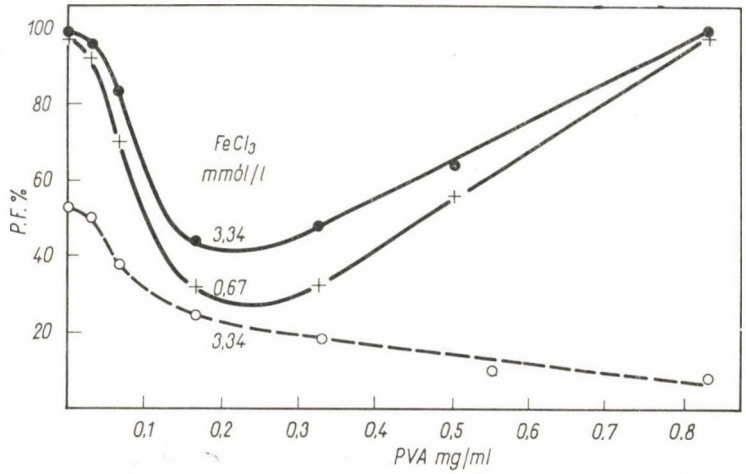
Annak oka, hogy az ismertett effektus csak arzéntriszulfid szol esetében lép fel, a szol nagy felületi energiájának tulajdonítható. A makromolekulák konfigurációs entrópiájának nagy csökkenését ugyanis csak nagy kölcsönhatási energia kompenzálhatja. A szolrészecskék nagy felületi energiájára utal az, hogy e szol repeptizálhatósága az összes vizsgált szol között a legkisebb.

A makromolekulák befolyása a szolok repeptizálhatóságára

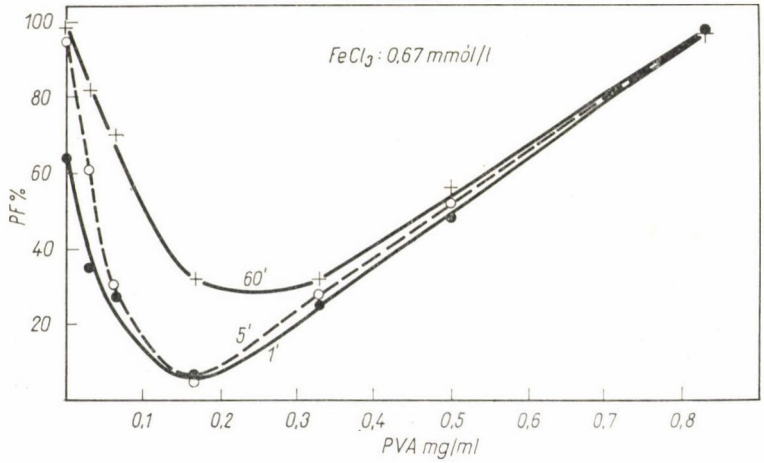
A makromolekulák által létrehozott hídkötések erősségének mérésére alkalmas módszert nem ismerünk. Egyelőre nem is látszik lehetőség arra, hogy ezek az erők direkt módon mérhetők legyenek. Ezért arra törekedtünk, hogy olyan módszert dolgozzunk ki, amellyel legalább a hídkötés relatív erőssége mérhető, és így néhány paraméter befolyása tanulmányozható legyen. A módszer a következő: A szolhoz polimert adunk, és megvárjuk az adszorpciós egyensúly beállását. Az egyensúly 2—3 óra alatt beáll, ennek ellenére a várakozási idő e vizsgálatnál is általában 15—20 óra volt. Ezután a szolhoz olyan elektrolitet adunk, amely a stabilizáló ionnal kémiai reakcióba lép, és a diszperz részszel azonos anyagi minőségű oldhatatlan csapadékot ad; pl. Fe-ionnal stabilizált vas(III)-hidroxid szolhoz ammóniát adunk. A koagulumot a hídkötések kialakítása végett 1 órán át rázatjuk, majd peptizátort adunk hozzá, és a rázást újabb 1 órán át folytatjuk. Ezt követően centrifugáljuk, és meghatározzuk, hogy a koagulum hány %-a peptizálódott (PF%). A koagulálás után megy végbe a hídkötések kialakulása. A peptizátor hatására a részecskék elektrokinetikai potenciálja megnő, és megkezdődik a hídkötések leszakadása. Ez az utóbbi folyamat annál nagyobb sebességgel megy végbe, minél gyengébb a hídkötés. Standard körülmények között tehát a keletkezett szol töménységével, ill. a %-ban kifejezett peptizációfokkal jellemezhető a hídkötés erőssége. Egyelőre kevés olyan rendszert találtunk, amely kísérleti vizsgálatra alkalmas. Az arzén-triszulfid szol polimer nélkül is repeptizálhatatlan. Az ezüst-jodid szol repeptizálhatósága is csak mintegy 30%, még olyan körülmények között is, ha a rázatási idő koaguláltatott állapotban csak 30 sec. Egyedül a vas(III)-hidroxid szolt találtuk alkalmasnak, mivel a többi vizsgált szolon a makromolekulák nem adszorbeálódnak.

A vas(III)-hidroxid szol repeptizálhatóságát a PVA töménység függvényében a 9. ábra mutatja. Ha a PVA koncentráció 0, a szol gyakorlatilag teljesen repeptizálható. A polimerkoncentráció növekedésével a repeptizálhatóság csökken, ami a hídkötések erősségének növekedését jelenti. Az ábrából látható, hogy a repeptizálhatóság függ a peptizátor ($FeCl_3$) töménységétől is.

A minimumhoz tartozó PVA töménység megegyezik a maximális koagulálási fok PVA töménységével (5. ábra). 0,8 mg/ml polimertöménység esetén a felület teljes, vagy közel teljes borítottsága miatt hídkötések már nem jönnek létre. Ezt bizonyítja a 10. ábra is, amelyen a futó paraméter a peptizálás időtartama.



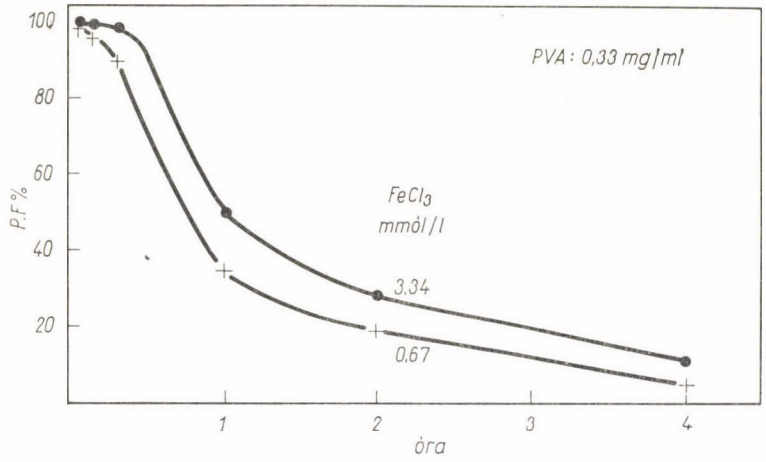
9. ábra. A $Fe(OH)_3$-szol repeptizálhatóságának függése a PVA töménységtől



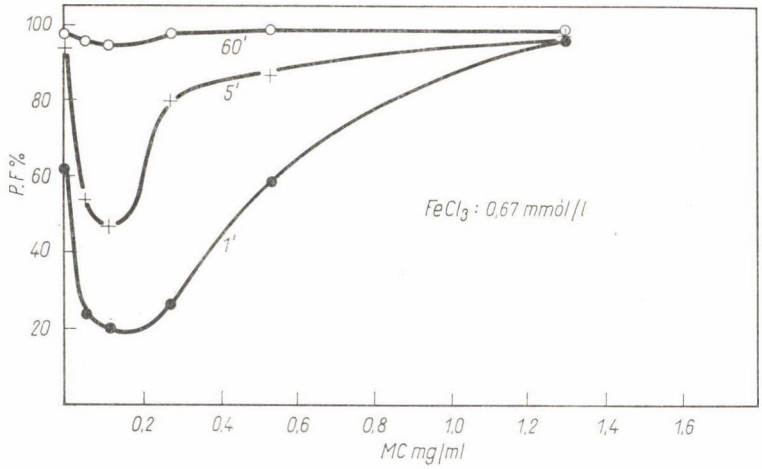
10. ábra. A peptizálás időtartamának befolyása a $Fe(OH)_3$-szol repeptizálhatóságára

A peptizátor hozzáadása után a rázási idő 1, 5 és 60 perc volt. Látható, hogy nagy PVA töménység esetén már 1 perc rázási idő után a repeptizálhatóság gyakorlatilag teljes, nagyobb mint a polimert nem tartalmazó szol esetén. Ilyen lefutású függvényt azonban csak akkor nyerünk, ha a szol koaguláltatása a makromolekulák adszorpciója után történik. Fordított sorrendnél, tehát, ha a polimert a szol koaguláltatása után adjuk a rendszerhez (9. ábra, szagga-

tott görbe), a repeptizálhatóság a koncentráció növekedésével csökken, mivel a hídkötések kialakulása az adszorpcióval egyidejűleg megy végbe, vagyis nem történhet meg a részecskék felületének a makromolekulákkal való előzetes teljes befedése.



11. ábra. A rázási idő (hídkötés kialakulása) hatása a $Fe(OH)_3$-szol repeptizálhatóságára



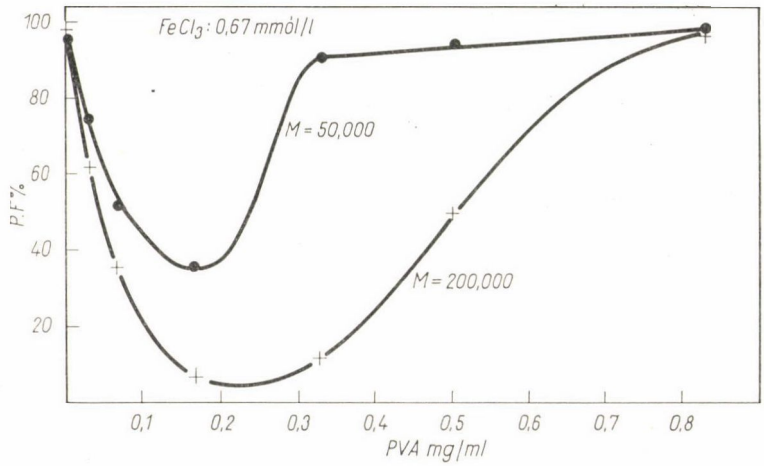
12. ábra. A $Fe(OH)_3$-szol repeptizálhatóságának függése a MC töménységétől. A peptizálás időtartamának befolyása

A hídkötések erősségének időbeli növekedése is vizsgálható a repeptizációs módszerrel. A 11. ábrán az abszcisszán a hídkötések kialakulására rendelkezésre álló időt tüntettük fel, vagyis a koaguláltatás és a peptizálás között eltelt időt. A peptizálás két különböző töménységű ferrikloriddal történt.

A vas(III)-hidroxid szolon az MC a PVA-nál több mint egy nagyságrenddel kisebb mértékben adszorbeálódik. A koagulálási fok módszerrel híd-

kötések kialakulása nem is volt kimutatható. A repeptizációs módszerrel viszont igen, ha a peptizálási idő rövid. Az eredményeket a 12. ábra mutatja, 1, 5 és 60 perc peptizálási idő után.

Látható, hogy a hídkötésre jellemző minimum időben gyorsan csökken (PVA esetén az 1 és 5 perces görbe között alig van különbség) és 60 perc pepti-



13. ábra. A PVA molekulasúlyának befolyása a $Fe(OH)_3$-szol repeptizálhatóságára

zálás után gyakorlatilag el is tűnik. A hídkötések erősségét a polimer molekulasúlya is befolyásolja. A 13. ábrán frakcionálással nyert két különböző molekulasúlyú PVA-val végzett vizsgálat eredményét tüntettük fel. A repeptizálhatóság minimuma a molekulasúlytól függetlenül gyakorlatilag azonos PVA töménységnél van, a repeptizálhatóság nagysága azonban különböző.

IRODALOM

1. La Mer, V. K., Smellie, R. H.: J. Colloid Sci. **11**, 704, 710, 720 (1956); **12**, 204, 566 (1957) **13**, 589 (1958)
2. Michaels, A. S.: Ind. Eng. Chem. **46**, 1485 (1954)
3. Rohrsetzer, S.: Annales Univ. Sci. Budapest. Sect. Chim. **7**, 77 (1965)
4. Kruyt, H. R.: Colloid Science I. London. 333 (1952)

Kémiai Közlemények 28. kötet 1967. p. 49—66

KOLLOIDKÉMIAI TANULMÁNYOK ALUMÍNIUM-OXID-HIDROXID-GÉLEKEN*

TAR ILDIKÓ, a kémiai tudományok kandidátusa

(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszéke, Budapest)

Érkezett 1966. november 5-én

Az alumínium-hidroxidok kémiája és fizikai kémiája sok évtizede gazdagon művelt kutatási terület. A tárgykör iránti nagy érdeklődés egyik oka az, hogy az alumínium-hidroxid a természetben olyan fontos rendszerek felépítője, mint a talaj agyagos része és a gyakorlat szempontjából jelentős bauxit. Az érdeklődés másik oka, hogy az alumínium-hidroxid és a belőle aktiválással nyert termékek sokoldalúan használható adszorbensek, katalizátorok, ill. katalizátorhordozók.

Az alumínium-hidroxidokkal foglalkozó kutatások között legnagyobb számban olyanokkal találkozunk, amelyek azt vizsgálják, hogy az előállítás körülményei miképpen módosítják a képződő csapadék tulajdonságait; ezek között is mindenekelőtt kémiai összetételét és krisztallográfiai összetételét. A közelmúltban megjelent ilyen tárgyú munkák közül legátfogóbb képet ERDEY L., PAULIK F. és PAULIK J. [1] tanulmánya nyújt. Leírják, hogy az alumínium-hidroxid-csapadék szerkezetének kialakulása szempontjából legnagyobb jelentőségű a lecsapás pillanatában lokálisan uralkodó p_H-érték és a hőmérséklet, tehát a relatív túltelítettség. Változtatva a körülményeket, létesíthetünk gélállapotú amorf oxid-hidrátot és előállíthatunk jól definiált összetételű kristályos alumínium-hidroxidokat. Ezek a következők lehetnek: orto-hidroxidok: $Al(OH)_3$, hidrargillit, bayerit, és meta-hidroxidok, más néven oxid-hidroxidok: AlO(OH), böhmit, diaszpor.

Az irodalom mesterségesen előállítható kristályos hidrargilliten, bayeriten és böhmiten kívül olyan csapadékokat is ismer, amelyeknek összetétele határozott képlettel megadható ugyan, de nem egységes kristályos szerkezetűek. Az ilyen készítmények diszperzitásfoka általában igen nagy, és ezzel összefüggően adszorbeáló- és katalizálóképességük is jelentős. Szerkezetük és sajátságaik a külső körülmények (így hőkezelés, korhatás) által erősen befolyásolhatók. Ilyen típusú gélről számolnak be közleményükben R. WILLSTÄTTER munkatársai, H. KRAUT és H. HUMME [2] is.

* Kandidátusi értekezés anyagát ismertető előadás. Elhangzott az MTA Kolloidkémiai Munkabizottsága 1966. szeptember 5-i ülésén.

Az alumínium-hidroxid-gélek állás közben a létesítéskor kialakult szerkezettől függően mind kémiai összetételük, mind pedig krisztallográfiai jellemzőik tekintetében változásokon mennek át. Ezt a folyamatot, amely lényegében nem más, mint a szobahőmérsékleten termodinamikailag legállandóbb szerkezet felvétele, és amely közvetve vagy közvetlenül igen sok fizikai-kémiai tulajdonság jelentős megváltozását is magával hozza, öregedésnek nevezik. A csapadékok szerkezetének időbeli változását röntgendiffrakciós fázisanalízissel, termográfiás tanulmányokkal, elektronmikroszkópos vizsgálatokkal, továbbá elektrondiffrakció utján, infravörös spektroszkópia, valamint magmágneses rezonancia módszerével követik. A képződő alumínium-hidroxid-részecskék szerkezetében időben bekövetkező változások első leírói a következő szerzők voltak: G. F. Hüttig és O. Kostelitz [3], G. Weitbrecht és R. Fricke [4], ill. W. Feitknecht és H. Studer [5]. Az öregedési folyamat kristályszerkezeti és kristálymorfológiai leírását jól egészítik ki P. Souza Santos és munkatársainak [6] közelmúltban megjelent munkái. Így ismeretessé vált, hogy a képződéskor közelítően izometrikus, idővel ék, hasáb és egyéb alakot mutató, hosszabb idő után pedig pszeudohexagonális habitusú kristálykák rendre a következő szerkezeteket képviselik: amorf vagy böhmites, bayerit, ill. hidrargillit.

Az alumínium-hidroxidot és aktivált változatait a gyakorlat elsősorban adszorbensként használja fel. Természetes tehát, hogy azok közül a fizikai és kolloidkémiai tulajdonságok közül, amelyek az alumínium-hidroxid leválasztási körülményeinek vagy a csapadék korának megváltozása folytán módosulnak, a kutatók leginkább az adszorbeálóképességet vizsgálták meg. Adszorptivumként vízben oldható kis- és nagymolekulájú szerves anyagokat alkalmaztak, ezek közül is leginkább festékeket. Az alumínium-hidroxid-gélek festékadszorbeáló képességéről igen sok közlemény látott napvilágot. Jellemző, hogy Hüttig klasszikusnak számító munkájában (1931) már nem kevesebb, mint 23 ilyen tárgyú utalást találunk. Az eltelt 25 év pedig e számot megsokszorozta. Ezért a teljességre való törekvés nélkül itt csupán a számunkra legjelentősebbeket, vagyis azokat sorolhatjuk fel, amelyek a festékadszorpció puszta regisztrálásán túl megismertetnek e tulajdonság kristályszerkezettel való összefüggésével is.

Ilyenek W. Biltz és K. Utescher [7], H. Freundlich és A. Poser [8], H. Rheinboldt és E. Wedekind [9], D. G. R. Bonnel [10], továbbá G. F. Hüttig és A. Peter [11], valamint G. F. Hüttig és W. Neuschul [12] közleményei. A felsoroltakhoz a közelmúltban csatlakoztak S. N. Tewari [13] és D. Papée [14] munkái. Részletes tanulmányokat köszönhetünk e területen a következőknek: Sz. A. Ljevina és F. Jermolenko [15], M. A. Piontkovszkaja és munkatársai [16], továbbá A. M. Koganovszkijnak [17].

Összegezve az e tanulmányokban foglaltakat, megállapítható, hogy a festékszorpció tanulmányozása igen jó *összehasonlító* módszernek bizonyult. A vizsgált alumínium-hidroxidok nagy többsége sokkal nagyobb mértékben

adszorbeál anionos festékeket, mint kationosakat, készíthetők azonban, továbbá létesülnek öregedés során olyan termékek is, amelyek mindkét festéktípus molekuláit felhalmozzák felületükön. A különböző kristályos módosulatok közül legnagyobb festékadszorbeáló képessége a böhmitnek van. A lecsapással létesített termékek e képessége öregedés következtében kisebb lesz. Az adszorpciós folyamatról általában annyit jegyeznek fel, hogy arra a Freundlich-féle empirikus összefüggés érvényes, és hogy egyes esetekben szokatlan menetű izotermákat is találtak.

A festékadszorpció mechanizmusának felderítése nem volt feladatunk, ezért e kérdés kapcsán csupán annyit említünk meg, hogy olyan általános megállapításokat tartalmazó munkák ismeretében, mint C. H. Giles és munkatársai [18] leírása az oldott anyagok molekuláinak alumínium-oxid-felületeken történő megkötéséről és az adszorpciós izoterma menetek és az adszorpciós mechanizmus összefüggéseiről [19]; H. P. Frank [20] festékoldatok szerkezetére vonatkozó tanulmánya, B. Carrol és A. W. Thomas [21], D. S. E. Campbell és munkatársai festékmolekulák szilárd felszíneken felvett szerkezetére vonatkozó munkája [22], a jövőben lehetséges lesz feleletet adni az e területen ma még nyitott kérdésekre.

Az alumínium-hidroxidok peptizációját is sok szerző vizsgálta, így R. Zsigmondy és G. D. R. Bonnel [23], Wo. Ostwald és H. Schmidt [24], továbbá G. F. Hüttig és A. Schaufel [25]. Utóbbiak kísérletet tettek a peptizálhatóság és a gél egyéb sajátságai, így elsősorban kristályszerkezete és kristályosodási foka közötti kapcsolat felderítésére is. Az itt felsoroltak, de az irodalomban fellelhető egyéb tanulmányok is úgyszólván kivétel nélkül disszolúciós peptizációra vonatkoznak, amelynél a kolloid oldás alapjául a kémiai oldás folyamata szolgál. A mindenekelőtt felületi sajátságokkal kapcsolatot tartó adszorpciós peptizációra nézve csupán néhány kísérlet történt. Két igen értékes megfigyelést köszönhetünk azonban a disszolúciós peptizációra vonatkozó tanulmányoknak. Hüttig és Schaufel rámutattak arra, hogy a gél részecskéi közötti halmozódás és a rész—rész-kölcsönhatások nem jellemezhetők olyan módszerekkel, mint a kristályos fázisátalakulások, még akkor sem, hogyha történetesen kristályos gélrészecskékről van is szó. A gélek ilyen állapotváltozásait indirekt úton pl. katalizálóképesség vagy éppen peptizálhatóság vizsgálatával kell megállapítanunk. Kraut és Humme pedig az idézett közleményben arra utalnak, hogy az alumínium-hidroxid-csapadékok peptizációjában érzékelhetünk változást olyan körülmények között is, amikor az oldhatóság nem változik.

Az alumínium-hidroxid-módosulatok elektrokinetikus viselkedésére legújabban talajgenetikai problémák irányították a kutatók figyelmét. J. van Schuylenborgh és A. M. Sänger [26] elektroforetikus úton határozták meg különböző krisztallográfiai összetételű csapadékok IEP_H-értékét; legnagyobbnak a böhmitét találták. P. G. Johansen és A. S. Buchanan [27] felhívták a

figyelmet arra, hogy az alumínium-hidroxid-gél részecskéinek izoelektromos p_H-értéke önmagában nem jellemzi a vizsgált anyagot, és hogy az elektrokinetikus viselkedés és az egyéb sajátságok, így az adszorpciós aktivitás között nem minden esetben van korreláció.

A hidratált alumínium-hidroxidok és oxid-hidroxidok gélvázához kapcsolódó vízre vonatkozóan a közelmúltban két közlemény látott napvilágot, az egyik H. GINSBERG, W. HÜTTIG és H. STIEHL [28], a másik V. P. CSALÜJ [29] tollából. Megállapították, hogy a gélváznak a vízhez való viszonya az előállítási körülményekkel módosítható, és a gél időbeli egyéb változásaival kapcsolatban is megváltozik.

A fagyasztásos eljárást viszonylag régen alkalmazzák alumínium-hidroxid-csapadékok víztelenítésére. Annál szembetűnőbb, milyen kevesen foglalkoztak tudományosan ennek a víztartalom és a vízmegkötés módja tekintetében oly sokoldalú rendszernek fagyhatásra bekövetkező változásaival. S. HIKIME-nek köszönhetünk néhány tanulmányt [30]. Beszámol arról, hogy e művelettel víztelenítve, csapadékainak kristályszerkezete nem szenved változást; a gyakorlat szempontjából értékes tulajdonságok pedig, pl. katalizálóképességük előnyösen módosulnak. A fagyasztás szervetlen kolloidokra, szolokra és gélekre kifejtett hatásáról BUZÁGH A. és ROHRSETZER S. közleményei [31] adtak elsőnek átfogó képet. Az 1960-as években szovjet kolloidkémikusok is érdeklődéssel fordultak e területhez. V. L. ZOLOTAVIN és V. V. VOLHIN [32] gélszuszpenziókon tanulmányozták a fagyasztás hatását. Munkásságuk eredményeként képet alkothatunk a fagyasztási körülmények és a fagyhatás eredményei közötti kapcsolatról, nemkülönben a fagyasztás hatásmechanizmusáról.

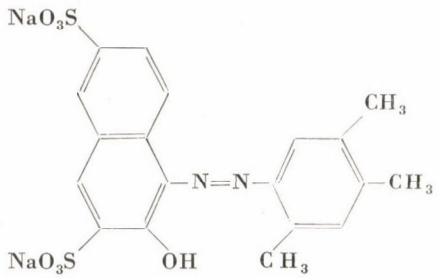
Áttekintve az alumínium-hidroxid-gélekre vonatkozó irodalmi anyag e rövid vázlatát, megállapítható, hogy e kutatási terület minden ágán sok szerző munkálkodott, és eredményeik felhasználásával számos részproblémát sikerült tisztázni. Azt az átfogó képet azonban, amelyre egyre égetőbben szükség van ezen a területen, az irodalomból önkényesség nélkül mégsem lehet szintetizálni. Az ismertetett adatok ui. egymástól eltérő körülmények között létesített, eltartott és kezelt (szárított, hevített) termékekre vonatkoznak és éppen ezek a körülmények gyökerében megváltoztathatják az alumínium-hidroxid fizikai-kémiai tulajdonságait.

Ez a felismerés vezetett feladatunk kitűzésekor. Célunk az volt, hogy egy kiszemelt, jól reprodukálható alumínium-hidroxid-csapadékon, valamint ennek néhány átalakulási termékén megvizsgálva a fizikai-kémiai, kolloid-kémiai és krisztallográfiai jellemzők egész sorát, összefüggést állapítsunk meg a jellemzett tulajdonságok között.

Kísérleteink kiindulási anyaga Willstätter-féle di-(alumínium-hidroxid) egy változata volt (továbbiakban: *alapgél*). Kísérleteink *I. részében* azt vizsgáltuk, hogy a hőkezelés miként módosítja a modellanyag kolloidkémiai és krisztallográfiai jellemzőit. Továbbá azt tanulmányoztuk, hogy az eredeti gél

és a hőkezelés útján módosított tulajdonságú gélek (továbbiakban: *hőkezelt gélek)* sajátságai az időben hogyan változnak meg.

Vizsgáltuk a gélek adszorbeálóképességét Ponceau-4R festékkel,



M = 494,47

Poncea u = 4 R

peptizálhatóságát $AlCl_3$ adszorpciós peptizátorral. A gélváz—víz-viszony megismerése céljából megállapítottuk, hogy a különböző géleknél e két tulajdonság fagyasztás hatására miként változik meg.

Előkísérletek alapján a festéktöménységeket úgy választottuk meg, hogy a mérési pontok az adszorpciós izoterma emelkedő ágára essenek, ezt a szakaszt tartottuk ui. a gél—festék-viszony leírásában összehasonlításra alkalmasnak.

Az előkísérletek alapján megválasztott $AlCl_3$-töménységek alkalmazása útján a peptizációs görbéknek ugyancsak az emelkedő ágát vizsgáltuk meg. Tapasztalataink szerint ez a szakasz a gélek „előéletének" jó jellemzője, további előnye, hogy nem terhes a mind reprodukálhatóság, mind pedig értelmezés szempontjából gondot okozó maximum problémáitól.

A fagyasztás hűtőszekrény légterében történt, —15 C°-on, általában a teljes átfagyáshoz szükséges 14 órán át.

Kiegészítő vizsgálatként egy, a Ponceau-4R festékkel rokon típusú, de annál nagyobb molekulasúlyú festékkel, kongóvörössel is végeztünk néhány kísérletsorozatot.



Kongóvörös M = 696,67

Meghatároztuk a fő géltípusok izoelektromos p_H-értékét, mikroelektroforetikus eljárással. Mintáinkon gázadszorpciós fajlagos felület meghatározások történtek B.E.T.-módszerrel. A gélekről elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk és elvégeztük azok röntgendiffrakciós fázisanalízisét.

Ugyanezeket a módszereket használtuk fel a gélek öregedési folyamatának követésére.

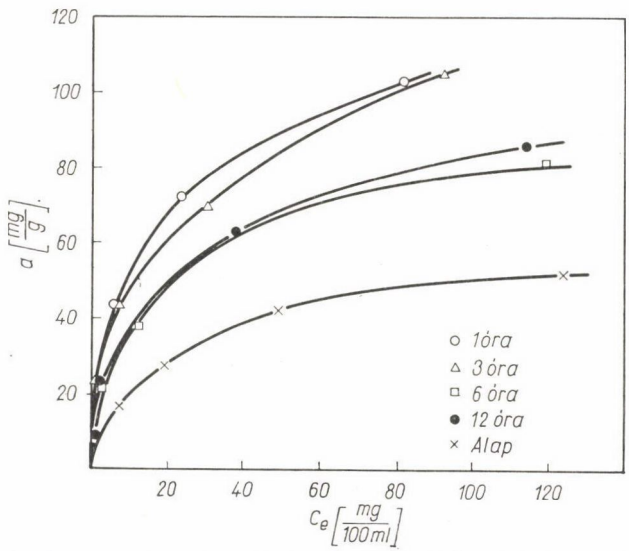
Munkánk *II. részében* a „spontán-kolloid" (azaz teljes mennyiségében szollá alakuló) termék előállítására irányuló kísérletekkel foglalkozunk. Megvizs-

gáljuk, hogy az erre a célra alkalmatlan alapgél és az erre a célra alkalmasnak talált ún. amorf gél (továbbiakban: *amorf gél)* szerkezete milyen tekintetben és mennyiben tér el egymástól.

A gélek szemcseméret-eloszlását Andreasen módszerével, ill. elektronmikroszkópos úton állapítottuk meg. Ezekkel az eljárásokkal tanulmányoztuk az alapgél és az amorf gél időben és fagyhatásra bekövetkező változásait is.

I. rész

A kísérletek kiindulási anyagául szolgáló alapgél alikvot részét közvetlenül leválasztása után vetettük alá hőkezelésnek olyan módon, hogy azt anyalúgjában, a forrás hőmérsékleten tartottuk tetszőleges időn át. Mind az alapgélt, mind pedig a hőkezelés útján módosított termékeket dekantálással mostuk a kloridreakció megszűnéséig, majd vizes, kb. 5%-os szuszpenzió formájában tartottuk el a vizsgálatokig. A vizsgálatok általában 1 hetes korban történtek. Öregedési vizsgálatok céljára a mintákat hasonló módon tároltuk és ugyancsak szuszpenzióállapotban vizsgáltuk meg.



1. ábra. Az alapgél és a hőkezelt gélek adszorpciós izotermái
a = adszorbeált mennyiség mg/g Al_2O_3
c_e = egyensúlyi töménység mg/100 ml

Valamennyi általunk vizsgált gél *adszorpciós* izotermája Langmuir-típusú.* Az izotermák az alkalmazott töménységtartományban nem érnek el

* Ez a megjelölés Giles [19] szerint az olyan oldatadszorpciós izotermákra vonatkoztatható, amelyeknek *emelkedő ága* a gázadszorpciós vizsgálatokból ismert Langmuir-izotermákéhoz hasonló menetű, és amelyek alkalmas töménységviszonyok között határértéket érnek el.

határértéket, legfeljebb, az alapgél esetében megközelítik azt (1. ábra). Az izotermák emelkedő ágának ez a menete arra mutat, hogy az adszorptivum, esetünkben a Ponceau-4R molekulái nagy affinitásúak az alumínium-hidroxid-felszínhez.

Az izotermák ívelő szakaszához tartozó mérési pontokat logaritmusos tengelyeken feltüntetve azt találjuk, hogy jó közelítésben egyenest adnak. A Freundlich-féle empirikus összefüggés tehát érvényes, az egyenesek állandói pedig felhasználhatók a gélek, vagy legalábbis a gél—adszorptivum-viszony jellemzésére.

Arra a kérdésre, hogy hőkezelés hatására az alapgél milyen módon és mértékben változik meg, festékadszorpció alapján a következő válasz adható: Valamennyi hőkezelt gél adszorpciós izotermája az alapgélé felett fut, a következő sorrendben: alapgél, 6, ill. 12 órán át hőkezelt gél, 3, ill. 1 órán át hőkezelt gél. Az adszorpciós izotermák állandóit az I. táblázat tartalmazza. Látható,

I. táblázat

Az alapgél és a hőkezelt gélek adszorpciós izotermáinak Freundlich állandói

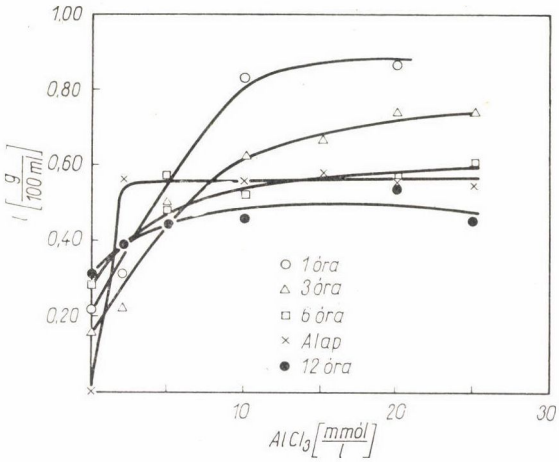
A gél jele		Fajlagos felület $S_{\frac{g}{g}}^{m^2}$ B. E. T. módszerrel	Nemfagyasztott gél		Fagyasztott gél	
			k	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{1}{n}$
Alapgél		223	8,0	0,40	10,5	0,43
1 órán át	hőkezelt gélek	322	24	0,36	28	0,28
3 órán át		—	24	0,32	—	—
6 órán át		—	14	0,39	—	—
12 órán át		—	(16)	(0,36)	24	0,27

hogy az adszorpciós együtthatók *(k)* értékei között nagy különbség mutatkozik, legnagyobb az 1 órán át hőkezelt gél k értéke (24), legkisebb pedig az alapgélé (8). Ugyanakkor az adszorpciós kitevő ($\frac{1}{n}$) értékek csak a második tizedesben térnek el egymástól.

Hőkezelés hatására tehát az alapgél megnövekedett fajlagos felületű, vagy legalábbis nagyobb adszorpciós aktivitású géllé alakul át. Meghosszabbítva a hőkezelés időtartamát, a fajlagos felület, ill. az adszorpciós aktivitás nem nő tovább, sőt ellenkezőleg, az 1 órán át hőkezelt géléhez képest fokozatosan csökken.

Az alapgél és a különböző ideig hőkezelt gélek *peptizációs* görbéi a 2. ábrán láthatók. Valamennyi gél peptizációja a vizsgált tartományban megkö-

zelít vagy elér egy határértéket. A határértékhez tartozó peptizált mennyiség tekintetében a következő sorrend figyelhető meg: 12 órán át hőkezelt gél, alapgél, 6 órán át, 3 órán át, 1 órán át hőkezelt gél.



2. ábra. Az alapgél és a hőkezelt gélek peptizációs görbéi
i = peptizált mennyiség Al_2O_3, g/100 ml
c = peptizátor töménység mmól/l

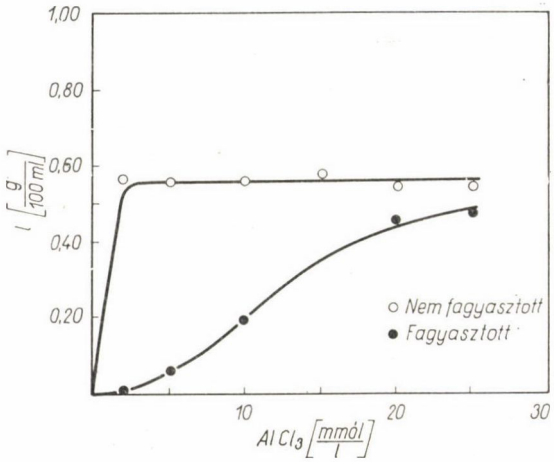
A peptizációs eredmények azt mutatják, hogy a hőkezelés jelentős mértékben dezaggregálja az alapgél állományát. A hőkezelés időtartamának meghosszabbítása azonban nem kedvez e változásnak. A peptizált mennyiség fokozatos csökkenése arra utal, hogy a létrejött finomszemcséjű állomány részecskéi időközben egymásra halmozódnak, vagy pedig a már eredetileg is megvolt halmazokon belül történik tömörülés.

A peptizációs görbék menetét vizsgálva még a következő jelenségre is felfigyelhetünk. A hőkezelt gélek izotermái nem az origóból indulnak ki, jelezvén, hogy a hőkezelés kisméretű egyedi részecskék megjelenéséhez is vezet, amelyek segédanyag nélkül, desztillált vízzel való összerázás révén felszabadíthatók.

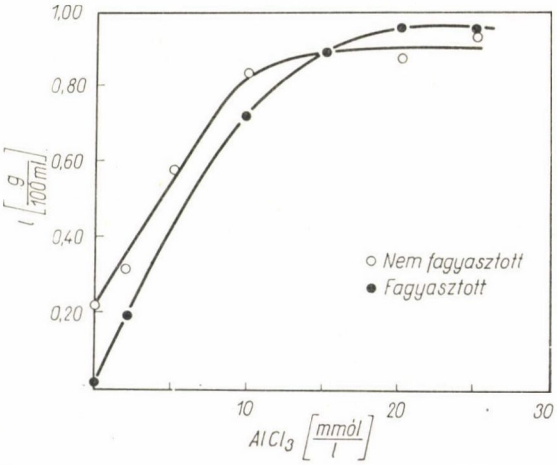
Várható volt, hogy ezek a hőkezelés folyományaként tapasztalt, ill. feltételezett változások együttjárnak a gélváz vízhez való viszonyának módosulásával. Feltételezésünk helyességéről úgy kívántunk meggyőződni, hogy megvizsgáltuk, miként változnak meg egyrészt az alapgél, másrészt a hőkezelt gélek sajátságai *fagyasztás hatására.* Azt tapasztaltuk, hogy a nemfagyasztott és a fagyasztott gélek adszorpciós izotermáinak menete mind az alapgél esetében, mind pedig a példaként megvizsgált hőkezelt gélek esetében hasonló. Az adszorbeált mennyiség fagyasztás következtében nem változik meg, vagy kismértékben megnő. Ebből arra lehet következtetni, hogy a fagyasztás hatása csak kismértékben érinti a Ponceau-4R molekulái számára hozzáférhető

felületeket. Erre mutatnak a fagyasztott gélek Freundlich-állandói is (1. az I. táblázatot).

A gélek peptizálhatósága fagyasztás hatására nagymértékben és igen jellegzetesen módosul. Megvizsgálva az alapgél, ill. a példaként kiszemelt hőkezelt gélek peptizációs görbéit (3., 4. és 5. ábra), a következőket látjuk:



3. ábra. Fagyasztás hatása az alapgél peptizációjára

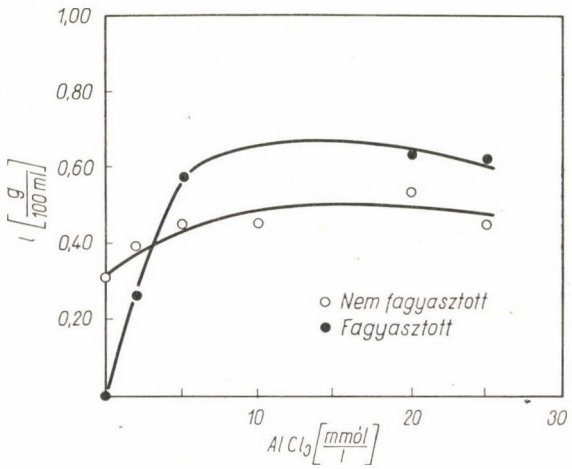


4. ábra. Fagyasztás hatása az 1 órán át hőkezelt gél peptizációjára

A fagyasztott minták peptizációs görbéje mindhárom gél esetén a nemfagyasztott gélénél alacsonyabb értékkel indul.

A fagyasztott alapgél peptizációja oly mértékben gátolt, hogy a folyamat néhány milliól/l peptizátortömönység alatt meg sem indítható és 30 milliól/l esetén sem érjük el, legfeljebb megközelítjük a nemfagyasztott gélnél mért értéket.

A hőkezelt géleknél viszont egy, a gélre jellemző peptizátortöménység értéknél a fagyasztott gél görbéje a nemfagyasztotté fölé emelkedik.



5. ábra. Fagyasztás hatása a 12 órán át hőkezelt gél peptizációjára

Az elmondottak arra mutatnak, hogy a fagyasztás az általunk vizsgált gélekre aggregáló és dezaggregáló hatást is gyakorolhat. Az alapgél részecskéi a fagyhatásra bekövetkező egymásrasajtolódás folytán maradandóan aggregálódnak. A hőkezelt gélek esetében viszont a jégkristályok komprimáló hatása nem eredményez maradandó aggregációt. Ez azzal magyarázható, hogy a nagy diszperzitású hőkezelt gélek felületén jelentős mennyiségű víz adszorbeálódik. Az adszorptive kötött víz késleltetve fagy meg, s e vízburok jóvoltából a gélrészecskék szinte kitérnek a komprimálás hatása elől.

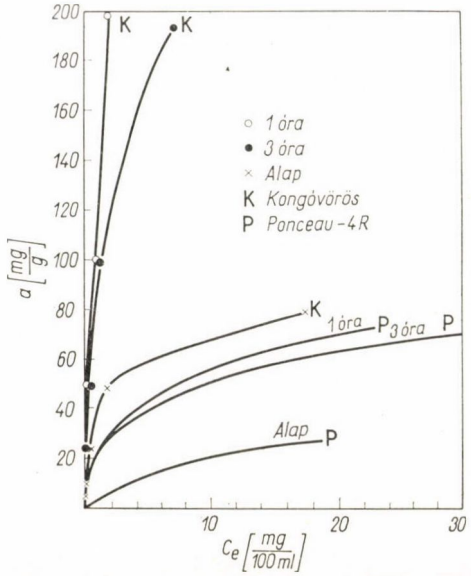
A megnövekedett peptizálhatóság értelmezésére azt is fel kellett tételeznünk, hogy a hőkezelt gélváz kapillárisaiba szorult (inprisoned) víz fagyása eredetileg megvolt rész—rész-kapcsolatok fellazítására képes.

A gélek öregedésének vizsgálata az alábbi eredményekhez vezetett:

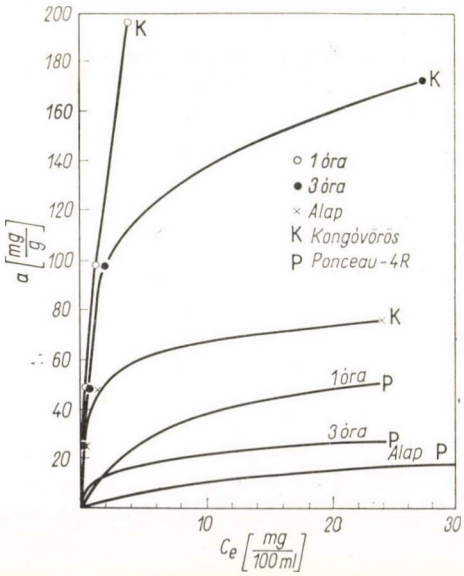
Megvizsgálva az *alapgél* különböző korú mintáin mért adszorpció izotermáit azt látjuk, hogy a festékadszorbeáló képesség az első két hónap alatt nem, 8 hónap alatt jelentősen csökken. A peptizációs görbéket vizsgálva arra leszünk figyelmesek, hogy már 7 hét alatt milyen nagymértékben csökken a diszpergálható hányad. További hónapok alatt ez a csökkenés, ha kisebb mértékben is, de folytatódik. Mindebből arra következtethetünk, hogy az első 7 hét alatt történő változások nem annyira a gélváz „külső", tehát a nagy festékmolekula számára hozzáférhető felületeit érintik, sokkal inkább a gélváz „belsejében" levő rész—rész-kapcsolatokat.

A *hőkezelt gélek* lényegesen nagyobb mértékben veszítenek festékadszorbeáló képességükből 7 hét alatt, mint ugyanannyi idő alatt az alapgél, peptizálhatóságuk viszont alig változik. A hőkezelt gélek öregedéséről az elmondottak

alapján a következő képet alkothatjuk. E gélek érzékeny állománya az idők folyamán hasonló jellegű változást szenved, mint a meghosszabbított hőkezeléstől. Ennek folytán kisebb közös „külső" felülettel bíró részecskecsoportok alakulnak, amely csoportok összetartása azonban peptizátorral megbontható.



6. ábra. Egyhetes gélek Ponceau-4R és kongóvörös adszorpciója



7. ábra. Héthetes gélek Ponceau-4R és kongóvörös adszorpciója

Az adszorpciós tanulmányok kiegészítése céljából *kongóvörös* festékkel is végeztünk kísérleteket. A 6. ábra az 1 hetes gélek adszorpciós izotermáit, a 7. ábra a 7 hetes gélek adszorpciós izotermáit mutatja. Összehasonlításképpen feltüntettük a Ponceau-4R festékkel nyert izotermák e töménységtartományt érintő szakaszait is. Látható, hogy a kongóvörös adszorpciós izotermái, noha igen meredeken emelkedők, de hajlásukból ítélve ugyancsak Langmuir-típusúak. Egyébként azonos körülmények között a kongóvörös a vizsgált géleken nagyobb mértékben adszorbeálódik, mint a Ponceau-4R. Éppen ezért e festék segítségével az alapgél és a hőkezelt gélek között mutatkozó eltérések igen jól szemléltethetők.

Elöljáróban említettük, hogy az általunk előállított és vizsgált géleken *gázadszorpciós fajlagos felület* meghatározások történtek B.E.T.-módszerrel. Az 1 hetes gélek *S*-értékei az I. táblázatban találhatók. Mindkét felületérték a gyakorlatban előforduló adszorbensek viszonylatában nagynak mondható. A közöttük levő mintegy 50%-os eltérés igazolni látszik azt a feltételezésünket, hogy a hőkezelt gélek esetében igen finom szemcséjű rendszerrel állunk szemben. 5 hónap elteltével az alapgél *S*-értéke az 1 hetes korban mért 223 m^2/g-ról 31,5-re esik, a hőkezelt gél *S*-értéke pedig ez idő alatt gyakorlatilag nem változik meg.

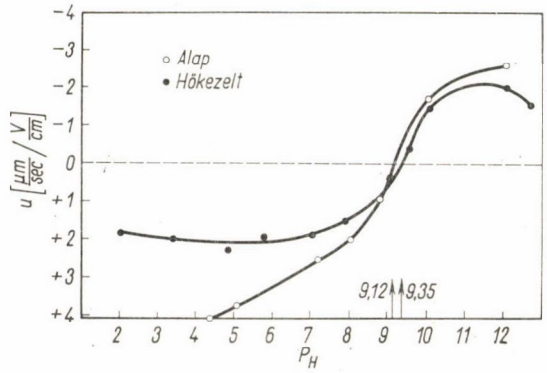
Összevetve a hőkezelés okozta felületváltozást saját mérési tapasztalatainkkal, a következő jelenségre leszünk figyelmesek. Az alapgél és az 1 órát hőkezelt gél Ponceau-4R-re vonatkozó adszorpciós izotermáit vizsgálva a határérték felé tartó szakasznál (1. ábra) nem 50, hanem 100% eltérést találunk az adszorbeált mennyiségben. Ez az eltérés különösen azért elgondolkodtató, mivel a terjedelmes festékmolekulákkal nincs is módunkban a teljes adszorbensfelületet „feltérképezni". Indokoltnak látszik tehát az előzőek alapján is jogos feltételezésünk, hogy a hőkezelés folyamán a szemcseméret-változáson kívül kell hogy történjék valami egyéb, a Ponceau-molekulák szorpciója szempontjából előnyös változás. Kérdés csak az, hogy ez a változás kristályszerkezeti-e, a gélrészecskék bázicitását érintő-e, vagy pedig mindkettő együttesen.

Szokás és lehetséges a festékek adszorpciós izotermáinak felhasználásával fajlagos felületet számolni. A kézikönyvek megfelelő fejezetei [így pl. 33, 34] ismertetik e számítások feltételeit, és a következtetések levonása tekintetében joggal intenek a legnagyobb óvatosságra. Ezt mérlegelve, továbbá amiatt, hogy az általunk megválasztott kísérleti körülmények között csupán határértéket *megközelítő* izotermákhoz jutunk el, felületszámításokra nem vállalkoztunk. Hogy közelítő számításokat végeztünk a határértéket leginkább megközelítő alapgél Ponceau, ill. kongóvörös adszorpciós izotermái alapján, annak az volt a célja, hogy megbecsüljük, vajon az alumínium-hidroxid-gél „belső" felületei valóban kevéssé hozzáférhetők-e a festékmolekulák számára. Számításainknál feltételeztük, hogy a Ponceau-molekulák teljes terjedelmükben „elfekszenek" a felszínen, a kongóvörös-molekulák pedig teljes hosszukban kapcsolódnak a felülethez, de azon mintegy élükre állítva, szulfocsoportjaikra támaszkodva helyezkednek el. (Hasonló felfogással találkozunk a Ponceau-ra vonatkozóan S. BRUNAUER könyvében [35], a kongóvörösre nézve pedig A. M. KOGANOVSZKIJ legutóbbi közleményében [36]). Mindkét festék esetén százas nagyságrendű, de a gázadszorpciós úton nyertnél lényegesen kisebb *S*-értéket kaptunk, a várakozásnak megfelelően.

A *gélrészecskék elektrokinetikus vizsgálata* útján az előbb feltett kérdésre kívántunk feleletet kapni.

Az eredményekből a következők állapíthatók meg:

Az 1 hetes alapgél és az 1 hetes 1 órát hőkezelt gél elektroforetikus mozgékonyságának p_H-függését ábrázoló görbe jellegzetesen eltérő lefutású, az alapgélé határozottan meredekebb, mint a hőkezelt gélé (8. ábra). Az izoelektromos p_H-értékek (IEP) közelesők és 9 körüliek, igazolván a gélek festékadszorpcióban is megnyilatkozó bázikus karakterét.



8. ábra. Az elektroforetikus mozgékonyság p_H-függése egyhetes géleknél

Az alapgél IEP-ja 5 hónap alatt kismértékben, de kimutathatóan a bázisos tartomány felé tolódik el. A görbe eleve is igen meredek, menetében nem találunk változást.

A hőkezelt gél IEP-ja ugyanezen idő alatt nem változik meg, a mozgékonyságát p_H-függvényében ábrázoló görbe azonban lényegesen meredekebb, mint az 1 hetes gél esetén volt. Ez a jelenség, akárcsak az 1 hetes gélek görbéi között mutatkozó ilyen jellegű differencia analóg okra vezethető vissza. Arra ui., hogy az összehasonlított struktúrák rendezettsége, tömörsége valamilyen szinten eltér egymástól.

Mind e megállapítások arra mutatnak, hogy az alapgél és a hőkezelt gélek tulajdonságaiban egyéb kísérleteink során tapasztalt eltérések sokkal inkább a gélszerkezet és a kristályszerkezet függvényei kell hogy legyenek, mintsem a mindenkori zéta-potenciálé.

Elektronmikroszkópos és röntgendiffrakciós vizsgálatok

Elektronmikroszkóppal vizsgálva az *1 hetes alapgél*ből készített preparátumot (1. kép) azt látjuk, hogy kristályos összetétele nem egységes; 100 Å-nél kisebb primerrészecskék alkotta pelyhes állományában jól fejlett, mikrométeres nagyságú morfológiai elemek találhatók. A röntgendiffrakciós elemzések

szerint ez utóbbiak bayeritből állnak, a rosszul kristályosodott rész pedig böhmitből.

Az *1 hetes hőkezelt gél*ek képén (2., 3. kép) csupán az előbb megismert alapállományt látjuk. E gélek felépítésében tehát a nagydiszperzitású, a röntgendiffrakciós megállapítások szerint rosszul kristályosodott böhmit az uralkodó. Megállapíthatjuk tehát, hogy az alapgél hőkezelés folytán, mégpedig már a kezelés első órájában krisztallográfiai tekintetben lényegesen átalakul.

Összevetve megállapításainkat a kolloidkémiai vizsgálatok eredményeivel, kimondható, hogy a hőkezelés hatására tapasztalt adszorbeálóképességnövekedés és nagy peptizálódásra való hajlam a hőkezelt gélek nagy diszperzitásfokával, rosszul kristályosodó természetével, továbbá azzal értelmezhető, hogy túlnyomórészt a szobahőmérsékleten kevésbé stabilis módosulatból, böhmitből állnak.

A hőkezelés időtartamának meghosszabbítása okozta változások, amelyek elképzelhetően főleg a gél adszorpcióra képes felületeinek rendűségére és a gélelemek közötti adhéziós viszonyokra terjednek ki, nem érvényesülhetnek a preparatív technika természetéből kifolyólag sem az elektronmikroszkópos felvételeken, sem a röntgendiagramokon. Ezt a folyamatot, amely tehát kristályos fázisátalakulással nem, kolloidkémiai úton kimutatható változásokkal viszont határozottan együttjár, egyfázisra korlátozódó öregedésnek minősítettük.

A fagyasztott gélek elektronmikroszkópos képén (4., 5. és 6. kép) alaktalan elektrondenzit tömegek hívják magukra a figyelmet. A röntgendiffrakciós fázisanalízis bizonyítja, ami e képletek puszta megfigyeléséből is gyanítható, hogy új kristályos fázis *fagyasztás hatására* nem jelenik meg egyik géltípus esetén sem, sőt a kristályosság fokában sem tudunk változást érzékelni. Az elektronmikroszkópos úton észleltek tehát a fagyasztás eredményezte aggregálódás jelei csupán.

E két módszerrel tanulmányozva a *gélek öregedését*, a következőket állapíthatjuk meg. Az alapgél állományából hónapok folyamán elfogy a böhmites alapállomány, a bayerit mellett pedig megjelenik a hidrargillit is. Ezzel egyidőben szemcsedurvulási folyamat is lejátszódik a rendszerben. Ilyen korban érzékelhető az adszorpciós izotermák karakterisztikus változása, a peptizálható hányad tekintetében pedig, a megelőző rohamos csökkenés után, bizonyos „megállapodás".

A hőkezelt gélszerkezet krisztallográfiai tekintetben hónapok alatt semmit sem változik, ami egybehangzó S értéke és IEP értéke változatlanságával.

II. rész

Kézenfekvő volt az az elképzelésünk, hogy az alapgél, amely közvetlenül előállítását követően, légköri nyomáson való hőkezelés utján az ismertetett változásokon megy át, a légkörinél nagyobb nyomás és 100°-nál magasabb

hőmérséklet alkalmazásakor teljes egészében kolloid oldattá alakítható. A kísérletek azonban nem igazolták várakozásunkat. Az alapgélből sem anyalúgjában hőkezelve, sem részlegesen, sem teljesen kloridmentesre mosott állapotban kezelten nem kaptuk meg a várt kolloid oldatot, több órai kezelés és különböző nyomásokon végzett kísérletek útján sem. Ezért elvetettük az alapgél ilyen irányú termikus átalakításának gondolatát, és új géllel kísérleteztünk.

Az új gél előállítási módját abból a meggondolásból kiindulva dolgoztuk ki, hogy keletkezése pillanatában amorf, vagy legalábbis állománya főtömegében rosszul kristályosodott rendszert kell létesítenünk. Evégett alkalmaztunk az alapgél leválasztásánál uralkodótól eltérő túltelítettségi viszonyokat, nevezetesen 10-es p_H helyett 6-ost, 100 C° helyett pedig szobahőmérsékletet. Az így nyert gélt, — noha, mint kiderült, csak in statu nascendi felel meg e meghatározásnak — *amorf gél*nek neveztük el. Előállításával nem csupán a spontánkolloid termék létesítéséhez nyertünk alkalmas alapanyagot, hanem egyidejűleg választ kaptunk egy másik, minket ugyancsak régen foglalkoztató kérdésre, arra ui., hogy miként lehet hőkezelés alkalmazása nélkül létesíteni az alapgélnél lényegesen nagyobb szemcsefinomságú, közelítően monodiszperz gélt. Az evégett keresett készítmény is az amorf gél volt.

Ha az amorf gélt kezdődő peptizálódásig kimosva, nagy vízfelesleg jelenlétében 6—7 atm közötti nyomáson kezeltük, úgy néhány óra alatt átalakult viszkózus, opaleszkáló szollá. Ez az általunk Buzághról elnevezett szol igen állandó, akár vízfürdőn, akár fagyasztással víztelenítjük, porából gyakorlatilag változatlan tulajdonságokkal újra felvehető. Megvizsgálva a Buzághszol elektronmikroszkópos képét (7. kép), néhány tized mikrométer hosszú és néhány század mikrométer vastagságú részecskék láthatók, amelyek a röntgendiagram tanúsága szerint böhmit kristályok.

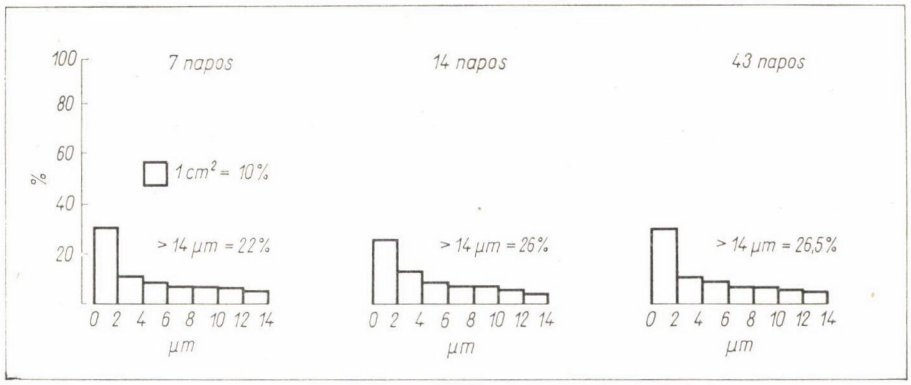
Annak magyarázatára, hogy a leírt átalakulás miért nem lehetséges az alapgélnél és miért valósítható meg az amorf gélnél, megvizsgáltuk a két gélt az előállítás napján elektronmikroszkóp segítségével (8. és 9. kép), és egynapos korban elvégeztük röntgendiffrakciós fázisanalízisüket is. Megállapítottuk, hogy az alapgél állományában már az előállítás napján megindul a kristályos struktúrába rendeződés és a durvulás folyamata, és ez az a körülmény, amely gátat szab a kisméretű és dinamikailag független egységek létesítésének. Az amorf gél ezzel szemben a röntgendiagram alapján amorf böhmitből áll, elektronmikroszkóp segítségével pedig felfedezhetjük állományán a későbbi pálcika alakú részecskék kezdeményeit.

A továbbiakban azt vizsgáltuk, hogy az alapgél és az amorf gél milyen szemcseméret-eloszlású, és hogy ez a tulajdonság a kétféle gélnél időben és külső hatásokkal szemben mennyire állandó.

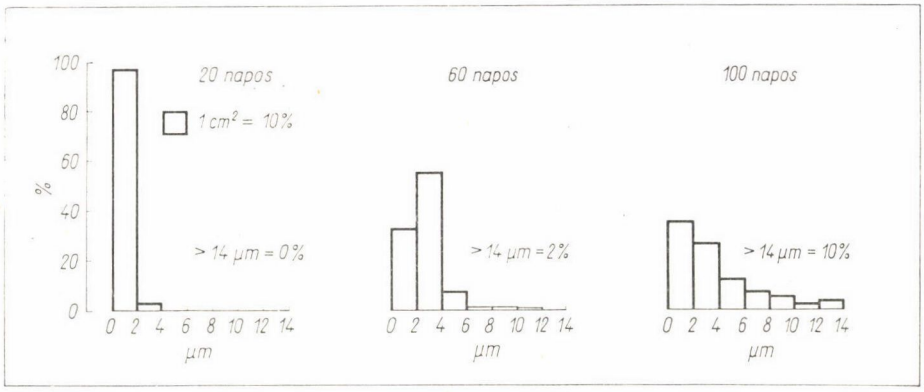
Az alapgél mikrométernél nagyobb szemcséinek méreteloszlásáról ad képet a 9. ábra. Látható, hogy már a 7 napos alapgél részecskéi között is minden kiszemelt méretcsoport képviselteti magát, az *alapgél tehát heterodiszperz.*

Az amorf gél viszont még 20 napos korban is csaknem kizárólag 2 mikrométernél kisebb sugarú szemcsékből áll, kimondható tehát, hogy az *amorf gél monodiszperz* vagy legalábbis paucidiszperz termék (l. a 10. ábrát).

Hasonló kép tárul szemünk elé a mikrométernél kisebb méretűek tartománya vizsgálatakor (10. és 11. kép).



9. ábra. Az alapgél szemcseméret-eloszlása



10. ábra. Az amorf gél szemcseméret-eloszlása

A kor előrehaladásával mind az alapgél, mind pedig az amorf gél szemcseméret-eloszlása kimutathatóan megváltozik és ez a változás a két gélnél jellegzetesen különböző.

Az *alapgél*ről a következőket mondhatjuk (l. a 9. ábrát): E gél előállításától fogva heterodiszperz és az átlagméret tekintetében viszonylag durva állománya 7 napos korban már közel kialakult, 14 nap alatt kismértékben, további hetek alatt pedig alig kimutathatóan változik csupán. A mikrométernél kisebb részek tartományáról a 10. és a 12. kép összehasonlítása útján azt állapíthatjuk meg, hogy a 14 nap és a 100 nap közötti időben a finomszemcséjű

állomány gyakorlatilag elfogy. Az öregített gélt a durva, jól kristályosodott részek építik fel, amelyek között láthatóan összenövések történtek.

Az amorf gél szemcseméret-eloszlása időbeni változásairól a 10. ábra ad képet. Megfigyelhetjük, hogy a gél korának előrehaladásával miként csökken a 2 mikrométer alatti sugarú részecskék mennyisége, és milyen százalékos aránnyal képviselten jelennek meg, mondhatni lépésről lépésre, a nagyobb sugarú frakciók. E durvulás azonban még 100 napos korban sem vezet el akár a méreteloszlás, akár pedig az átlagos méret tekintetében a hasonló korú alapgéllel azonos rendszerhez. Az amorf gélről 20 napos, ill. 100 napos korban készült felvételek (11. és 13. kép) szerint e hosszú idő alatt viszonylag kevés a változás a mikrométernél kisebb méretűek tartományában. A röntgendiffrakciós elemzések pedig arra az érdekes tényre világítottak rá, hogy a gél krisztallográfiai öregedése lényegesen rövidebb idő alatt lejátszódik, mint a diszperzoidológiai. Már az 1 hetes gél is az alapgélhez hasonló összetételű, és időben még inkább hasonlóvá válik. A különbség csupán az, hogy a szemcsedurvulás röntgendiffrakciós úton érzékelhető jelei az amorf gélnél még 100 napos korban sem mutatkoznak.

Megvizsgálva *a fagyasztás hatását* a két különböző gél esetében, a következőket tapasztaltuk:

Az *alapgél* 3 óra fagyási idő után kimutathatóan, 4 óra fagyás után pedig gyökeresen megváltozik szemcseméret-eloszlás tekintetében. Ennél hosszabb fagyási idő e gélnél már nem vált ki újabb, jelentős durvulást. Az *amorf gél* ezzel szemben 3 óra, 4 óra és ennél hosszabb fagyási idők alatt fokozatosan alakul át közel monodiszperz kolloid rendszerből heterodiszperz, durva rendszerré.

Figyelemre méltó, hogy mind az alapgél, mind pedig az amorf gél esetében az időbeni és a fagyhatásra bekövetkező durvulás analóg módon játszódik le.

Köszönettel tartozom Mészáros Magdának, aki az 1—9. sz. elektronmikroszkópos felvételeket és az összes röntgendiffrakciós fázisanalíziseket végezte, Ibrányiné Árkosi Klára dr.-nak, aki a 10—13. felvételeket készítette, és dr. Király Jánosnak, aki B.E.T.-módszerrel meghatározta a minták fajlagos felületét.

IRODALOM

1. Erdey L., Paulik F.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **5**, 477 (1955); Erdey L., Paulik F., Paulik J.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **7**, 55 (1955)
2. Kraut, H., Humme, H.: Ber. deutsch. chem. Ges. **64**, 1697 (1931)
3. Hüttig, G. F., Kostelitz, O.: Z. anorg. allg. Chem., **187**, 1 (1930)
4. Weitbrecht, G., Fricke, R.: Z. anorg. allg. Chem. **253**, 9 (1947)
5. Feitknecht, W., Studer, H.: Kolloid Z. **115**, 13 (1949)
6. Souza Santos, P., Vallejo-Freire, A., Souza Santos, H. L.: Kolloid Z. **133**, 101 (1953)
7. Biltz, W., Utescher, K.: Ber. deutsch. chem. Ges. **38**, 2963 (1905)
8. Freundlich, H., Poser, A.: Koll. Beih. **6**, 287 (1914)
9. Rheinboldt, H., Wedekind, E.: Koll. Beih. **17**, 113 (1923)
10. Bonnel, D. G. R.: Z. anorg. allg. Chem., **176**, 416 (1928)

11. Hüttig, G. F., Peter, A.: Kolloid Z. **54,** 140 (1931)
12. Hüttig, G. F., Neuschul, W.: Z. anorg. allg. Chem. **198,** 219 (1931)
13. Tewari, S. N.: Kolloid Z., **128,** 19 (1952)
14. Papée, D.: Bull. Soc. chim. France, **1955,** 14
15. Ljevina, Sz. A., Jermolenko, F.: Koll. Zs. **17,** 287 (1955); A 3. Össz. szöv. koll. Konfer. anyaga 276 (1956); Koll. Zs. **21,** 564 (1959)
16. Piontkovszkaja, M. A., Zsigajlo, Ja. V., Jeremenko, L. A., Neimark, I. E.: Koll. Zs. **21,** 347 (1959)
17. Koganovszkij, A. M.: Koll. Zs. **13,** 284 (1951)
18. Giles, C. H., Mehta, H. V., Stewart, C. E., Subramanian, R. V. R.: J. Chem. Soc. **1954,** 4360
19. Giles, C. H., Mac Ewan, T. H.: Proc. 2nd Intern. Cong. Surface Activity, Vol. III., 456, London, 1957.
20. Frank, H. P.: J. Coll. Sci. **12,** 480 (1957)
21. Carrol, B., Thomas, A. W.: J. Chem. Phys. **17,** 1336 (1949)
22. Campbell, D. S. E., Cathcart, D., Giles, C. H., Rahman, S. M. K.: Trans. Faraday Soc. **55,** 1631 (1959)
23. Zsigmondy, R., Bonnel, D. G. R.: Ber. deutsch. chem. Ges. **60,** 1916 (1927)
24. Ostwald, Wo., Schmidt, H.: Kolloid. Z. **43,** 276 (1927)
25. Hüttig, G. F., Schaufel, A.: Kolloid Z. **55,** 199 (1931)
26. Schuylenborgh van, J., Sänger, A. M.: Rec. trav. chim. Pays-Bas, **68,** 1000 (1949); **70,** 985 (1951)
27. Johansen, P. G., Buchanan, A. J.: Austral. Journ. Chem. **10,** 392, 398 (1957); **11,** 125 (1958); Trans. Faraday Soc. **52,** 229 (1956)
28. Ginsberg, H., Hüttig, W., Stiehl, H.: Z. anorg. allg. Chem. **309,** 233 (1961)
29. Csalüj, V. P., Rozsenko, Sz. P., Makarova, Z. Ja.: Ukranszk. Him. Zs. **28,** 921 (1962)
30. Hikime, S.: Japan Analyst **3,** 239 (1954); J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec. **54,** 317 (1951); **59,** 602 (1956); ibid., Pure Chem. Sec. **82,** 1128 (1961)
31. Buzágh, A., Rohrsetzer, S.: Annal. Univ. Sci. Bp. Sec. Chim. **3,** 57 (1961)
Rohrsetzer, S.: Kolloid Z. **187,** 38 (1963)
32. Zolotavin, V. L., Volhin, V. V.: Koll. Zs. **22,** 305 (1960); **23,** 134, 276, 404 (1961); **27,** 14 (1965); Zsurn. Prikl. Him. **33,** 2141 (1960); **34,** 1218 (1961); **36,** 212 (1963)
33. Bikerman, J. J.: Surface Chemistry, New York, 1958. p. 310.
34. Clyde Orr, Dallavalle, J. M.: Fine Particle Measurement, New York, 1960, p. 221
35. Brunauer, S.: The Adsorption of Gases and Vapours, Vol. I. Physical Adsorption, Princeton, 1945. p. 277
36. Koganovszkij, A. M.: Koll-Zs. **28,** 54 (1966)

Kémiai Közlemények 28. kötet 1967. p. 67—78

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

A SIKÉRFEHÉRJÉK KÉMIAI SZERKEZETE ÉS REOLÓGIAI SAJÁTSÁGA KÖZÖTTI ÖSSZEFÜGGÉSEK

LÁSZTITY RADOMIR, a kémiai tudományok kandidátusa

(A Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémia Tanszéke)

Érkezett 1966. október 6-án

A megfelelő reológiai sajátságokkal rendelkező sikérfehérjék teszik lehetővé a gabonafeldolgozóipar számára jó minőségű termékek előállítását, a felmerülő egyéb minőségi követelmények teljesítését. E reológiai tulajdonságokat végsősorban a sikért alkotó fehérjék kémiai szerkezete, az egyes fehérjekomponensek egymáshoz kapcsolódásának módja határozza meg. Ezzel magyarázható a fehérjekémikusok ama erőfeszítése, hogy összefüggést keressenek a sikérkomplexum kémiai sajátságai és reológiai viselkedése között. E probléma megoldása mind elméleti, mind gyakorlati szempontból igen jelentős lenne. Nagyban elősegítené a gabonafeldolgozóiparok fejlődését.

A kitűzött cél elérése igen nagy feladatot jelent, és végleges megoldása hosszú kutatómunkát kíván mind a fehérjekémia, mind a reológia területén. Jelen összeállításban áttekintést szeretnék adni az ebben a problémakörben elért eredményekről, a megoldatlan kérdésekről, a kutatás újabb célkitűzéseiről.

Általánosságban vizsgálva a felvetett problémát, a reológiai tulajdonságokat kialakító tényezők között az alábbiaknak kell szerephez jutniok:

a) az aminosavösszetétel,

b) a sikérfehérjekomplexben előforduló frakciók minősége és mennyisége,

c) a fehérjekomplex szerkezetét kialakító kötések (ez utóbbiakról az I. táblázat ad áttekintést).

A továbbiakban részletesen foglalkozunk a fontosabb tényezők szerepével.

1. Aminosavösszetétel

Az egyes búzafehérjék, de különösen a sikérfehérjék aminosavösszetételét igen sokan vizsgálták nagyrészt kromatográfiás módszerekkel és kisebb részben mikrobiológiai meghatározás útján. Az adatok alapján a sikérfehérjék aminosavösszetételére vonatkozóan az alábbi általános jellemzőket állapíthatjuk meg:

I. táblázat

A fehérjeszerkezet kialakításában szerepet játszó erők

Kötéstípus	Mechanizmus	Energia Kcal/mól	Kölcsönható csoportok	Példa
Kovalens kötés	Elektron megoszlás	30—100	C—C, C—N, C=O, C—H, C—N—C, S—S	Aminosavon belüli kötések, peptid kötés, diszulfid kötés
Ionos kötés	Coulomb vonzóerők ellentétes töltések között	10—20	$-NH_3^+$ $>NH^+$ $\quad -COO^-$ $-C(NH_2)(NH_2^+)$	lizin glutaminsav hisztidin arginin
Hidrogénkötés	Hidrogén megoszlás két elektronegatív atom között	2—10	$-N-H\ldots O=C-$ $-C_6H_4-OH\ldots O=C-$ $-C(O\ldots HO)(OH\ldots O)C-$	amid-karbonil tirozin-karbonil karboxil-karboxil
Hidrofób kötés (Van der Waals erők)	Apoláris csoportok kölcsönhatása	1—3	Apoláris csoportok	alanin valin prolin stb.
Elektrosztatikus taszítás	Coulomb taszító erők azonos töltésű részecskék között	$\left(\frac{Q_1 Q_2}{r_2}\right)$	Poláris csoportok	Poláris csoportok az oldalláncokban
Van der Waals taszítóerők	Apoláris csoportok egymásközti taszítása nagy közelség esetén		Minden csoport (szterikus gátlás)	Minden csoport

a) nagy glutaminsavtartalom

b) viszonylag nagy prolintartalom

c) kicsiny bázisos aminosav- (lizin, arginin, hisztidin)-tartalom

d) nagy amidtartalom, amely közelítőleg ekvivalens a glutaminsav és az aszparaginsav együttes mennyiségével

e) számottevő cisztin, ill. ciszteintartalom.

Ha elfogadjuk azt a feltételezést, hogy végsősorban a sikérfehérjék reológiai tulajdonságait a kémiai összetétel és a szerkezet határozza meg, akkor valószínűnek tekinthetjük, hogy az eltérő aminosavösszetétel eltérő reológiai sajátságokban tükröződhet, illetve fordítva, a különböző minőségű sikérfehérjék aminosavösszetétele is különböző lehet.

Ebből az alapból indultak ki azok a kutatók, akik a sikérfehérjék aminosavösszetételében mutatkozó különbségeket tanulmányozták és vizsgálták

azok összefüggését a sikér, ill. a liszt sütőipari minőségével. Az összegyűlt kísérleti adatok, amelyekkel kapcsolatban csak néhány újabb közleményt [1—8] emelünk ki, azt mutatják, hogy mind a teljes búzafehérje, mind a sikérfehérje aminosavösszetétele állandó jellegű, az észlelt különbségek kismértékűek. Ugyanakkor az is megállapítható [6], hogy a különböző búzák és különböző lisztek között szignifikáns különbségek (5%-os szinten) találhatók az egyes aminosavak mennyiségében.

Sokat tanulmányozták azt a kérdést, hogy tapasztalható-e valami törvényszerűség az aminosavösszetételben mutatkozó különbségek esetében. Ebből a szempontból különösen a búzafehérjék lizintartalmával kapcsolatban alakult ki a legszélesebb körű vita. A kutatók jelentős része, így pl. McDERMOTT és PACE [3], LAWRENCE és munkatársai [6], PRICE [9], GUNTHARDT [10], SIMMONDS [6] azt a következtetést vonja le, hogy a nagy összfehérjetartalmú búzák fehérjéi kisebb százalékos arányban tartalmaznak lizint. Ugyanakkor HEPBURNE és BRADLEY [4], valamint PENCE és munkatársai [11] azt hangoztatják, hogy a fentiekben leírt törvényszerűség nem tekinthető általános érvényűnek, különösen vonatkozik ez az átlagosnál nagyobb fehérjetartalmú búzákra.

A lizintartalom és a sikér reológiai sajátságai, ill. a lisztek sütőipari értéke között nem sikerült semmiféle közvetlen összefüggést kimutatni.

A többi aminosavakkal kapcsolatban WÖSTMAN [12] vizsgálatait említjük meg elsősorban, aki számos búza cisztin-, ill. ciszteintartalmának vizsgálata alapján arra a következtetésre jutott, hogy szignifikáns korreláció áll fenn a cisztintartalom és a tészták reológiai sajátságai között. A nagyobb cisztintartalom kedvező hatását a sikérfehérjék reológiai tulajdonságaira a diszulfidhidak nagyobb mennyiségének tulajdonítja. A szulfhidril—diszulfid rendszer szerepére a sikér reológiai tulajdonságainak kialakításában még külön ki fogok térni. E helyen még csak annyit említünk meg, hogy a sikérfehérjék szabad szulfhidrilcsoport tartalmának vizsgálata során kapott eredményeink [13, 14] nem mutattak semmiféle határozott összefüggést a reológiai viselkedéssel. Egyéb aminosavak esetében az észlelt különbségek még kevésbé számottevőek és semmiféle szabályszerűséget nem sikerült felfedezni.

Összefoglalva az állapítható meg, hogy az aminosavösszetétel és a reológiai sajátságok közötti összefüggés kiderítésére irányuló kutatások kevés konkrét eredményt hoztak. Vizsgálva ennek okait elsősorban azt kell figyelembe venni, hogy — mint azt a legújabb kutatások [15—21] kiderítették, ill. alátámasztották — a sikérkomplex nagyszámú komponensre bontható fel. Ezeknek az aminosavösszetétele sok esetben eltérő és ugyancsak változó a mennyiségi arányuk is, az össz-sikérfehérjén belül. Ennek következtében több olyan frakcióeloszlás lehetséges, amelyeknek azonos össz-aminosavösszetétel felel meg. Ilyen esetben csakis a frakcióeloszlás vizsgálata tudja kimutatni a két sikér közötti esetleges különbségeket.

Nagyon lényeges szempont — amit sok kutató nem vesz eléggé figyelembe —, hogy az aminosavösszetételt a búzafajtán kívül számos termeléstechnikai tényező (talaj, éghajlat, trágyázás stb.), a tárolás körülményei is lényegesen befolyásolják. Ennek következtében minden szempontból megfelelő és jól értékelhető eredmények csak jól meghatározott búzafajták azonos évjáratú és azonos termesztési körülményű terméséből származó sikérek vizsgálata esetén érhetők el.

Nem fordított az eddigi kutatás elég figyelmet arra a tényre, hogy a glutaminsav nem teljes egészében fordul elő amid formájában a sikérfehérjében. A sikérfehérje enzimes hidrolízise, glutamin, ill. aszparagin dezamidáz aktivitással nem rendelkező tiszta enzimkészítményekkel lehetővé teszi a két aminosav szabad mennyiségének meghatározását. Nagyon valószínű, — amit több kísérleti adat is alátámaszt —, hogy a sikér reológiai sajátságainak kialakulása szempontjából a glutaminsav, ill. aszparaginsav amidálásának mértéke jelentős befolyással bír. A kérdésre még a hidrogénkötés-rendszer szerepével kapcsolatban vissza kívánok térni.

Figyelembe véve az előbbiekben vázolt problémákat, látható, hogy az aminosavösszetétellel összefüggő kérdések tisztázása még további kutatásokat igényel.

2. Sikérfehérjefrakciók mennyiségi viszonya

A sikérfehérje különböző fizikai és kémiai eljárásokkal frakciókra bontható. Nagyon kézenfekvő az a feltételezés, hogy a frakciók mennyisége és a sikér reológiai tulajdonságai között összefüggés van.

A klasszikus gabonakémia a század elején azt az álláspontot alakította ki, hogy a sikérminőséget az Osborne szerint elválasztható két frakció: a gliadin és glutenin aránya szabja meg. A későbbiekben kiderült, hogy ez nem áll fenn. A behatóbb vizsgálatok kiderítették, hogy azonos gliadin-glutenin arányú sikérek egészen eltérő reológiai sajátságokat mutathatnak.

A fehérjefrakcionálási módszerek utóbbi évtizedben bekövetkezett rohamos fejlődése lehetővé tette, hogy a sikérfehérjét alkotó komponensekről az eddiginél sokkal jobb képet kapjunk. A különböző oldószeres, fajsúly szerinti, kromatográfiás, elektroforézises és molekulaszűrős (gélfiltrációs) eljárásokkal sikerült kimutatni, hogy a sikérben legalább 15—20 fehérjefrakció fordul elő. Tekintve, hogy a legtöbb frakció az ultracentrifugás analízis, végcsoportvizsgálatok stb. szerint nem mutatkozik egységesnek, az elválasztási módszerek tökéletesítésével valószínűleg még további fehérjefrakciók elválasztása válik lehetővé. Az egyes elválasztási módszerek révén elért eredményekkel nem foglalkozom e helyen részletesen, csak néhány ilyen tárgykörű összefoglaló közleményre [19, 20, 22] utalok.

Az új eredményeket figyelembe véve kísérletek történtek a finomabb elválasztás révén kapott frakciók eloszlása és a teljes sikér reológiai sajátságai közötti összefüggések keresésére. A leghatározottabb eredményekről SIMICS és munkatársai [23] számolnak be. 34 búzafélesség eltérő sütőipari minőségű lisztjéből kivont fehérjéket vetettek alá papírelektroforézisnek. Azt tapasztalták, hogy az így kapott négy frakció (0, A, 1, 2) mennyiségi eloszlása összefüggést mutat a sütőipari minőséggel. A jó minőségű sikérfehérjékben kevés a 0 jelzésű frakció, míg a gyengébb minőségűeknél lényegesen nagyobb mennyiségben van jelen. Hogy az e szerzők által közölt törvényszerűség milyen mértékben általánosítható, azt csak további vizsgálatok és a gyakorlati tapasztalatok fogják eldönteni. Hasonló jellegű vizsgálatokat végzett DESCHREIDER [24] is. Következtetései kevésbé határozottak. Csak annyit szögez le, hogy az elektroforézises vizsgálat valószínűleg lehetőséget fog adni a sikér reológiai minőségének elbírálására. SMITH és MULLEN [25, 26] a tésztakialakulási idő és az elektroforézissel szétválasztott frakciók mennyisége között talált összefüggést. ELTON és EWART [27] gélelektroforézissel szignifikáns különbségeket talált különböző búzafajták között, ugyanakkor semmiféle határozott összefüggést nem tudott kimutatni a frakcióeloszlás és a sikérminőség között.

Az utóbbi években sok figyelmet szentelt a búzafehérjekutatás a fehérjék fajsúly alapján történő frakcionálására. A HESS [28] által kidolgozott módszerrel két búzafehérjefrakció választható el, a tapadó és köztes fehérje (Haft- és Zwickelprotein), amelyek sajátságai eltéréseket mutatnak. A két frakció mennyiségének befolyásával a sikér, ill. liszt minőségére újabban ROHRLICH és NIEDERAUER [29] foglalkozott. A nagyszámú mintából végzett vizsgálatok nem hoztak pozitív eredményt, a köztes fehérje mennyisége és a sikértulajdonságok között nem sikerült összefüggést találni. HESS [28] ilyen irányú feltételezéseit más kutatóknak sem sikerült bizonyítania. A sikertelenség okát egyrészt abban lehet keresni, hogy a tapadó fehérje kinyerése és elválasztása a keményítőtől hosszadalmas eljárást kíván, amely közben a fehérjék részleges denaturálódása is felléphet. Másrészt az is megállapítható — amit többek között KOZMINA és munkatársai [30] is igazoltak —, hogy a két fehérjefrakció mennyiségét az aprítás módja, az elválasztás körülményei nagymértékben befolyásolják. Saját vizsgálataink arra mutatnak, hogy a kétféle frakció (tapadó és köztes fehérje) merev elválasztása nem indokolt.

Fokozatos aprítással újabb és újabb „frakciók" állíthatók elő, amelyek tulajdonságai gyakorlatilag azonosak. A közvetlenül a keményítőszemcséhez kötődő, lipidekben gazdag határrétegtől eltekintve, nem beszélhetünk különálló, kémiailag definiált fehérjefrakciókról. SKVARKINA, IVANOVA és LUNEV [32, 33] újabb elektronmikroszkópos vizsgálatai szintén azt mutatták, hogy mind a két fehérjefrakció fibrillák formájában van jelen; a két fehérjefrakció egységes szerkezetűnek mutatkozik. Ilyen körülmények között a köztes és a tapadó fehérje elválasztása feltételes, és nyilvánvaló, hogy a két frakció

mennyiségi adatai nem hozhatók közvetlen összefüggésbe a sikér, ill. a liszt sütőipari minőségével.

Tanulmányoztuk [31] a különböző körülmények között végrehajtott ecetsavas peptizáció útján kapott frakciók és a sikérminőség, ill. a lisztek sütőipari minősége közötti összefüggéseket. Ezek a vizsgálatok szintén nem mutattak szignifikáns összefüggéseket a frakciók mennyisége és a sütőipari minőség között. Ugyanakkor a frakciók reológiai vizsgálata azt mutatta, hogy a különböző búzákból származó azonos frakciók reológiai tulajdonságai hasonló jellegűek, és az ezekben mutatkozó különbségek összefüggésbe hozhatók a sütőipari minőséggel.

Az újabban alkalmazott oszlopkromatográfiás, ioncserés, kromatográfiás és molekulaszűréses eljárások révén szétválasztott frakciók és a sikérminőség közötti összefüggések kérdéseivel még nem foglalkoztak. Valószínűnek látszik, hogy a különböző frakcionálási módszerek kombinált alkalmazásával oly finom elválasztást lehet elérni, amely megbízható alapul szolgálhat a sikér kémiai összetétele és reológiai sajátságai közötti összefüggések megállapítására. Különösen az elektroforézissel elért biztató eredmények támasztják alá ezt a feltevést.

3. A szulfhidrilcsoportok és a diszulfidkötések

A kéntartalmú aminosavak, de különösen a cisztein, ill. cisztin fontos szerepe a fehérjék szerkezetének és számos enzim biológiai aktivitásának kialakításában jól ismert. Számos nagy kéntartalmú fehérje (pl. keratin) szerkezetében a diszulfidkötések meghatározó jelentőségűek, sok enzim biológiai aktivitása szorosan kapcsolódik az enzimmolekula szulfhidrilcsoportjaihoz.

A búzafehérjék szulfhidril-, ill. diszulfidcsoportjait a lisztfehérítő és lisztjavítószerek tanulmányozásával kapcsolatban kezdték behatóan vizsgálni. Régi megfigyelés, hogy bizonyos oxidáló-, ill. redukálószerek már igen kis mennyiségben is lényegesen megváltoztatják a búzalisztből készült tészták és a sikér reológiai tulajdonságait. Figyelembe véve a probléma nagy elméleti és gyakorlati jelentőségét, a gabonakémikusok az utóbbi időben nagy figyelmet szentelnek a búzafehérjék szulfhidril—diszulfid rendszerének. Elég ha e helyen csak az utóbbi két-három év munkáira utalok és a többi között MECHAM [34, 35, 36], TSEN [37, 38, 39, 40], FRATER [41], HLYNKA és MEREDITH [42, 43], TELEGDY KOVÁTS és LÁSZTITY [13, 14], AXFORD [44] közleményeit említem meg.

A kutatók többsége az oxidálószerek hatására létrejövő reológiai változásokat azzal magyarázza, hogy e vegyületek adagolásakor a szabad tiolcsoportok oxidációja révén új diszulfidkötések alakulnak ki, amelyek erősítik a sikér szerkezetét és ezáltal javítják a reológiai tulajdonságokat is. Redukáló szerek esetében a hatás ellenkező irányú. E feltételezések szerint a sikér mechanikai

tulajdonságainak kialakításában a diszulfidkötések játszák a döntő szerepet. Lényegében tehát a diszulfidkötések mennyisége és a sikér reológiai sajátságai között a feltételezés szerint összefüggésnek kell lennie.

WÖSTMAN korábban említett vizsgálatain kívül azonban nem találunk olyan adatokat, amelyek ezt alátámasztanák.

Az újabban végzett behatóbb vizsgálatok több olyan eredményt szolgáltattak, amelyek az oxidálószerek javító hatásának mechanizmusával kapcsolatos diszulfidhíd-képződési elméletnek ellentmondanak. Az ellentmondások, ill. az ezzel kapcsolatos főbb problémák az alábbiakban foglalhatók össze.

a) A lisztjavításra alkalmazott oxidálószerek mennyisége rendkívül csekély, amihez még azt is hozzá kell venni, hogy a peptidláncok közötti új diszulfidkötés létrejöttének feltétele, hogy az oxidálódó két szulfhidrilcsoport térbelileg kedvező helyzetben legyen. Így a létrejövő diszulfidkötések száma rendkívül kicsiny lehet.

b) Bár kétségen kívül kimutatható analitikailag a szabad szulfhidrilcsoportok mennyiségének csökkenése, ez sok esetben kismértékű, s ugyanakkor a diszulfidkötések számának egyidejű emelkedésére még nincsenek egyértelműen értékelhető adatok.

c) A szulfhidrilcsoportokat blokkoló reagensek (pl. N-etil malein-imid) adagolása legtöbbször ugyanolyan, vagy hasonló reológiai sajátság javulást eredményez, mint az oxidálószerek alkalmazása.

d) A reológiai tulajdonságok megváltozása sok esetben csak hosszabb idő után következik be, ami mindenképpen valószínűtlenné teszi a közvetlen oxidációt.

A felsorolt ellentmondások egy részét a diszulfid—szulfhidril kölcsönhatáselmélet révén kísérlik meg magyarázni.

A tiolcsoport tartalmú vegyületek diszulfidvegyületekkel az alábbi általános reakcióegyenletek szerint lépnek kölcsönhatásba:

$$RS^- + R'SSR' \rightleftharpoons RSSR' + R'S^- \qquad (I)$$

$$RS^- + R'SSR \rightleftharpoons RSSR + R'S^- \qquad (II)$$

A reakciók eredményeképpen az egyes komponensek mennyiségi viszonyaitól függően a tiolvegyületek redukálhatják a diszulfidkötéseket, ill. kicserélődéses reakció mehet végbe a diszulfidvegyületek között.

Ha két diszulfidot hozunk össze egymással katalitikus mennyiségű RS^- ion jelenlétében, az alábbi reakció játszódik le:

$$RSSR + R'SSR' \rightleftharpoons 2\ RSSR' \qquad (III)$$

Hasonló reakció savanyú közegben is lejátszódhat az alábbi egyenletek szerint:

$$RSSR + H^+ \rightleftharpoons \left[\begin{matrix} RSSR \\ H \end{matrix}\right]^+ \rightleftharpoons RS^+ + RSH \qquad (IV)$$

$$RS^+ + R'SSR' \rightleftharpoons RSSR' + R'S^+ \qquad (V)$$

$$R'S^+ + RSSR \rightleftharpoons RSSR' + RS^+ \qquad (VI)$$

A (IV)—(VI) reakciósorozat savas hidrolízisnél is lejátszódhat. Eredményeképpen megváltozhat az eredeti fehérjében levő diszulfidkötések helye és így a hidrolízissel kapott peptidek szerkezetéből nem lehet biztosan következtetni az eredeti fehérje diszulfidkötéseire.

A sikér, ill. tészta reológiai tulajdonságainak változását a diszulfid-szulfhidril kölcsönhatás alapján úgy magyarázzák, hogy a mindig jelenlevő oldható szulfhidrilcsoport tartalmú vegyületek (pl. glutation, oldható fehérje) hatására a diszulfidkötések átrendeződése következik be, ami a reológiai sajátságok romlásával jár. A lisztjavítószerek e feltételezés szerint nem képeznek ugyan új diszulfidkötéseket, de a szulfhidrilcsoport tartalmú vegyületek oxidációja révén meggátolják a diszulfidkötések átrendeződését. A fenti elmélet így arra is magyarázatot ad, hogy a tiolcsoportokat blokkoló reagensek miért fejtenek ki lisztjavító hatást. Az ezzel kapcsolatos kutatásokról újabban Frater és munkatársai [41], Mauritsen és Stewart [45] adnak jó összefoglalót.

Ez az elmélet is számos kérdést nyitva hagy. Így pl. nem ad magyarázatot arra, hogy egyes lisztek, ill. sikérek gyakorlatilag nem reagálnak a lisztjavítószer adagolásra. Ugyancsak nem magyarázható a különböző lisztjavítószerek, ill. tiolreagensek hatásában mutatkozó különbség sem. Saját vizsgálataink során [14] nem sikerült a szulfhidrilcsoport tartalom csökkenés és a reológiai hatás között összefüggést találni.

Igen érdekesek Sullivan és Dahle [46] legújabb vizsgálatai is, akik formamidin-diszulfid-, glutation- és ciszteintartalmú modeloldatokat, valamint az előbbi adalékanyagokat tartalmazó tésztákat tanulmányoztak.

A formamidin-diszulfid (1,1′-ditio-formamidin)

$$H_2N-\overset{\overset{NH}{\|}}{C}-S-S-\overset{\overset{NH}{\|}}{C}-NH_2 \qquad (VII)$$

szabad gyököt képezhet, amely RSH típusú vegyületekkel a következőképpen reagálhat:

$$2\,NH_2(NH)CS\cdot + RSH \rightleftharpoons RSSC(NH)NH_2 + (NH_2)_2CS \qquad (VIII)$$

RSH felesleg jelenlétében a diszulfidszármazék tovább reagálhat

$$RSSC(NH)NH_2 + RSH \longrightarrow RSSR + (NH_2)_2CS \qquad (IX)$$

vagyis résztvehet új diszulfidkötések kialakításában.

A fentiekben említett kísérletek azt mutatták, hogy a tésztában uralkodó p_H viszonyok mellett a (IX) egyenletben feltételezett kölcsönhatás nem következik be.

Mindezek az eredmények arra mutatnak, hogy a szulfhidril-diszulfid-rendszer nem játszhat kizárólagos szerepet a reológiai sajátságok kialakításában.

A diszulfidkötések szerepének vizsgálata céljából újabban tanulmányozták a sikérfehérjék tulajdonságainak változását a diszulfidkötések teljes oxidációs bontása során [47, 48, 49]. A közölt adatok szerint a diszulfidkötések perhangyasavas oxidációja, amikor szulfonsavvá alakul az összes kéntartalmú csoport, a glutenin szétesését eredményezi. A keletkezett frakciók a gliadinhoz közelálló mólsúlyúak, jobban oldhatók, könnyebben peptizálhatók, mint az eredeti glutenin. Fentiek alapján feltételezik, hogy a gluteninfrakció több alegységből épül fel, amelyek diszulfidkötésekkel kapcsolódnak egymáshoz.

4. A hidrogénkötések

Bár a hidrogénkötések fontos szerepe a fehérjeszerkezet kialakításában jól ismert, a sikérfehérjékkel kapcsolatban ezt a kérdést nagyon keveset tanulmányozták.

A sikérfehérjék oldhatósága tömény vizes karbamidoldatban, acetamidban, dimetil-formamidban és nátrium-szalicilátban valószínűleg peptidláncközi hidrogénkötések felbomlására vezethető vissza és arra utal, hogy a hidrogénkötések a sikérben is fontos szerepet töltenek be.

Érdekesek ebből a szempontból Holme és Briggs [50] vizsgálatai, akik azt tapasztalták, hogy a gliadinfrakció részleges dezamidálásával (enyhe sósavas hidrolízissel) megváltoznak annak reológiai sajátságai. A változást fenti szerzők azzal magyarázzák, hogy a dezamidálás folytán csökken a fehérjeszerkezetben létrejöhető hidrogénkötések száma. Ezt látszik alátámasztani Cunningham és munkatársainak [51] ama megállapítása, hogy a gabonafehérjék között a búzafehérjék rendelkeznek a legnagyobb szívóssággal és rugalmassággal, és ugyanakkor a legnagyobb amidtartalommal is. Az amidcsoportok részvételével létrejövő hidrogénkötések jelenlétét támasztják alá Bechwitt és munkatársainak [52] újabb vizsgálatai is.

Az egyéb lehetséges hidrogénkötések közül csak a tiolcsoportok részvételével kialakuló hidrogénkötésekkel foglalkoztak. Pence és Olcott [53] a gliadingélek szilárdságát a tiolcsoportok közötti hidrogénkötésekre vezették vissza.

Tekintve, hogy a kén elektronegativitása kicsiny, a létrejövő hidrogénkötés gyenge és nem valószínű, hogy a gélképzésben elsőrendű szerepet játszhat.

Saját kutatásaink, valamint Jankiewicz és Pommeranz [54] újabb vizsgálatai, amelyek során karbamidadagolással készült sikér, ill. tészta sajátságait tanulmányozták, azt mutatják, hogy ilyen körülmények között a szokásos reológiai sajátságú tészta nem alakítható ki, ill. sikér nem állítható elő.

Nem tanulmányozták egyáltalában az egyes fehérjefrakciók közötti kölcsönhatások során létrejövő hidrogénkötéseket, amelyek valószínűleg nagyon fontos szerepet játszhatnak. Csak néhány kezdeti lépés történt a sikér egyes csoportjainak kémiai átalakítása révén kapott származékok vizsgálatának irányában [52, 55]. Ezek a kutatások szintén értékes adatokat szolgáltatnának a hidrogénkötések szerepének kiderítésében.

5. Egyéb kötések

A sikérfehérjék reológiai tulajdonságainak kialakításában fontos egyéb kötések közül valószínűleg a hidrofób csoportok révén kialakult kötések is szerepet játszhatnak.

A hidrofób kötések (fehérjék apoláris csoportjainak kölcsönhatása vizes közegben) jelentőségével a fehérjekémikusok csak az utóbbi időben kezdtek behatóan foglalkozni. Ma már számos ezzel összefüggő elméleti kérdést tisztáztak — e helyen utalok SHERAGA összefoglaló írására [56] — és számos fehérjénél bizonyították, ill. feltételezik a hidrofób kötések jelentőségét a szerkezet kialakításában (ribonukleáz, β-laktoglobulin).

A sikérfehérjék számos olyan aminosavat tartalmaznak, amelyek hidrofób oldalláncal rendelkeznek (alanin, leucin, fenil-alanin, izoleucin, prolin). Ha ehhez hozzávesszük, hogy a hosszabb poláris oldalláncok hidrofób részei (pl. lizin és glutaminsav esetében) is kölcsönhatásba léphetnek, akkor kétségtelenül megállapítható a hidrofób kötések létrejöttének potenciális lehetősége.

A tésztaképződés, ill. sikérképződés vizes közegben zajlik le. Tekintve, hogy az apoláris csoportok kölcsönhatása a vízmolekulákkal termodinamikai szempontból nem „kedvező", a termodinamikai tendencia az apoláris csoportok egymáshoz kapcsolódása irányába mutat (amivel párhuzamosan csökken a csoportok kölcsönhatása a vízzel). A problémakörrel kapcsolatban KAUZMAN [57] összefoglaló tanulmányára utalok. A hidrofób kötések létrejötte általában endoterm folyamat. A folyamat termodinamikai potenciálváltozása negatív, mivel az entrópiaváltozás ($T\Delta S$) felülmúlja az entalpiaváltozást (ΔH). A hőmérséklet emelkedésével bizonyos határig erősödnek ezek a kötések, így különösen a fehérjék hőstabilitása szempontjából jelentősek.

A fentiek arra utalnak, hogy a hidrofób kötések kérdésével feltétlenül foglalkozni kell, ha a sikérfehérjék szerkezetét és reológiai sajátságait befolyásoló tényezőket meg akarjuk ismerni.

Az eddigi búzafehérjekutatás ennek a kérdésnek gyakorlatilag alig szentelt figyelmet. Talán csak azt a megfigyelést említeném meg, hogy egyes alifás szénhidrogének kis mennyiségben is megváltoztatják a tészták reológiai tulajdonságait [58].

Mivel a fehérjék, így a sikérfehérjék is, p_H értéktől függően különböző mértékű elektromos töltéssel is rendelkezhetnek, lehetséges az elektrosztatikus

kölcsönhatás is a molekulák között. Ez a kölcsönhatás szerephez juthat a sikérszerkezet, ill. a sikér reológiai tulajdonságainak kialakításában. BUNGENBERG DE JONG és KLAAR [59], újabban pedig HESS [60] feltételezik, hogy a sikér szilárdságát éppen a különböző elektromos töltésű fejérjefrakciók elektrosztatikus kötődése biztosítja. Előbbi a gliadin és glutenin, míg utóbbi szerző a tapadó és köztes fehérje közötti elektrosztatikus vonzásra utal. Hess szerint a sikérképződéshez mindkét fehérjefrakció jelenléte és elektrosztatikus kapcsolódása szükséges. Saját vizsgálataink, valamint KOZMINA és tsai [30] munkái arra mutatnak, hogy ez a feltételezés nem állja meg a helyét, mivel a tapadó fehérjéből is (köztes fehérje nélkül) sikerült normális sikért előállítani. Újabban YOSHINO és MATSUMOTO [61] foglalja össze az ezzel kapcsolatos kutatásokat és búzafehérjefrakciók kolloid titrálásának eredményeiről számolt be. Az adatok kétségen kívül bizonyítják a különböző fehérjefrakciók kolloid részecskéinek eltérő töltését.

Fentiek alapján nem vitatható, hogy az elektrosztatikus erők is szerepet játszhatnak a sikér reológiai sajátságainak kialakításában, bár az eddigi vizsgálatok még nem tudtak megfelelő kísérleti bizonyítékot hozni.

6. Következtetések

A sikerfehérjék kémiai szerkezete és reológiai tulajdonságai közötti összefüggések jelenleg még kevéssé ismertek. A fehérjekémia általános eredményei és az eddig kiderített összefüggések alapján megállapítható, hogy a mechanikai tulajdonságokat kialakító tényezők komplex jellegűek. A rendkívül részletesen tanulmányozott szulfhidril-diszulfid rendszer nem játszik kizárólagos szerepet és csak az egyik tényező a reológiai sajátságok kialakításában. A hidrogénkötések fontos szerepe már az eddigi vizsgálatok alapján is kétségtelen, beható tanulmányozása közelebb vihet a kérdéskomplexum megoldásához.

IRODALOM

1. TKACHUK, R.: Cer. Chem. **43,** 207 (1966)
2. SZISZAKJAN, N. M., MARKOSZJAN, L. S.: Biohimija **24,** 1094 (1959)
3. MC DERMOTT, E. E., PACE, J.: J. Sci. Food Agr. **11,** 109 (1960)
4. HEPBURNE, F. N., BRADLEY, W. B.: Cer. Chem. **42,** 140 (1965)
5. WAGGLE, D., DEYOE, C. V., POMERANZ, Y.: J. Sci. Food Agr. **17,** 269 (1966)
6. SIMMONDS, H.: Cer. Chem. **39,** 445 (1962)
7. LAWRENCE, J. M., DAY, K. M., HUEY, E., LEE, R.: Cer. Chem. **35,** 169 (1958)
8. LINDNER, K., KRÁMER M-NÉ, SZŐKE S-NÉ: Élelmiszervizsg. Közl. **9,** 5 (1963)
9. PRICE, S. A.: Cer. Chem. **27,** 73 (1950)
10. GUNTHARDT, H., MC GIMIS, J.: J. Nutrition **61,** 167 (1957)
11. PENCE, J. W., MECHAM, D. K., ELDER, A. H., LEWIS, J. C., SNELL, N. S., OLCOTT, H. S.: Cer. Chem. **27,** 335 (1950)
12. WÖSTMANN, B.: Cer. Chem. **27,** 391 (1950)
13. LÁSZTITY R., NEDELKOVITS J., HÖFLER D.: Élelmiszervizsg. Közl. **10,** 141 (1964)
14. TELEGDY KOVÁTS L., LÁSZTITY R.: Periodica Polyt. **9,** 252 (1965)
15. MEREDITH, O. B., WREN, J. J.: Cer. Chem. **43,** 169 (1966)

16. WOYCHIK, J. H., HUEBNER, F. R., DIMLER, R. J.: Arch. Biochem. Biophys. **105,** 151 (1964)
17. ELTON, G. H. H., EWART, J. A. D.: J. Sci. Food Agr. **13,** 62 (1962)
18. JONES, R. W., BABCOCK, G. E., TAYLOR, N. W., DIMLER, R. J.: Cer. Chem. **40,** 409 (1963)
19. LÁSZTITY R., NEDELKOVITS J.: Magyar Kém. Lapja **19,** 360 (1964)
20. STONE, C. D., HAMDY, M. K.: Baker's Dig. **38,** (4/36/1964)
21. HUEBNER, F. R., WALL, J. S.: Cer. Chem. **43,** 325 (1966)
22. LÁSZTITY R.: Sütőipar **13,** 57 (1966)
23. SIMIĆ, I. P., CANIĆ, V. D., TURČIĆ, M. N., DJOKIĆ, N. O.: ZLUF **124,** 419 (1964)
24. DESCHREIDER, A. R.: Getreide, Mehl und Brot **12,** 42 (1962)
25. MULLEN, J. D., SMITH, D. E.: Cer. Chem. **42,** 263 (1965)
26. SMITH, D. E., MULLEN, J. D.: Cer. Chem. **42,** 275 (1965)
27. ELTON, G. A. H., EWART, J. A. D.: J. Sci. Food Agr. **13,** 62 (1962)
28. HESS, K.: Kolloid Zeitschr. **136,** 96 (1954)
29. ROHRLICH, M., NIEDERAUER, T.: Süsswaren **8,** 181 (1964)
30. KOZMINA, N. P., BUTMAN, L. A., ILJINA, V. N., NAUMOVA, A. T.: Trudü VNIIZ. XXXVII. 30. old. Moszkva 1960.
31. LÁSZTITY R., NEDELKOVITS J., SZABÓ L., VINKLER, M.: Élelmiszervizsg. Közl. **11,** 50 (1965)
32. SKVARKINA, T. I., IVANOVA, A. E., LUNEV, V. A.: Hlebopekarnaja i Kond. Prom. **7,** 9. 3 (1964)
33. SKVARKINA, T. I., IVANOVA, A. E., LUNEV, V. A.: Hlebopekarnaja i Kond. Prom. **6,** 2. 3 (1963)
34. MECHAM, D. K., COLE, E. G., SOKOL, H. A.: Cereal Chem. **40,** 1 (1964)
35. MECHAM, D. K., KNAPP, CH.: Cer. Chem. **41,** 58. (1964)
36. MECHAM, D. K., KNAPP, CH.: Cer. Chem. **43,** 226 (1966)
37. TSEN, C. C., ANDERSON, J. A.: Cereal Chem. **40,** 314 (1963)
38. TSEN, C. C., DEMPSTER, C. J.: Cereal Chem. **40,** 586 (1963)
39. TSEN, C. C.: Cereal Chem. **41,** 22 (1964)
40. TSEN, C. C.: Cereal Chem. **43,** 456 (1966)
41. FRATER, R., HIRD, F. J. R., MOSS, H. J., GATES, J. R.: Nature **186,** 451 (1964)
42. HLINKA, I., TKACHUK, R.: Cereal Chem. **40,** 704 (1963)
43. HLYNKA, I., MEREDITH, P.: Cereal Chem. **41,** 58 (1964)
44. AXFORD, D. W. E., ELTON, G. A. H., TICE, B. B. P.: J. Sci. Food Agr. **15,** 269 (1964)
45. MAURITSEN, C. A., STEWART, P.: Nature **192,** 48 (1963)
46. SULLIVAN, B., DAHLE, L. K.: Cereal Chem. **43,** 373 (1966)
47. MC DERMOTT, E. E., PACE, J.: Nature **184,** 546 (1959)
48. NIELSON, H. C.: Chem. Eng. News **39,** 44 (1961)
49. WOYCHIK, F. H., HUEBNER, F. R., DIMLER, R. J.: Arch. Biochem. Biophys. **105,** 151 (1964)
50. HOLME, J., BRIGGS, D. R.: Cereal Chem. **36,** 321 (1959)
51. CUNNINGHAM, D. K., GEDDES, W. P., ANDERSON, J. A.: Cer. Chem. **32,** 91 (1955)
52. BECKWITH, A. C., WALL, J. S., DIMLER, R. J.: Arch. Biochem. Biophys. **103,** 319 (1963)
53. PENCE, J. W., OLCOTT, H. S.: Cer. Chem. **29,** 292 (1952)
54. JANKIEWICZ, M., POMMERANZ, Y.: Cereal Chem. **42,** 37 (1965)
55. BARNEY, J. E., POLLOCH, H. B., BOLZE, C. C.: Cereal Chem. **42,** 215 (1965)
56. SCHERAGA, H. A.: Noncovalent Bonds: in NEURATH, H.: The Proteins. Vol. I. Academic Press New York. 1963. 478—594. old.
57. KAUZMANN, W.: Advances in Prot. Chem. **14,** 1 (1959)
58. PONTE, J. G., TITCOMBE, S. T., COTTON, R. H.: Cer. Chem. **41,** 203 (1964)
59. BUNGENBERG DE JONG, H. L., KLAAR, W. J.: Kolloid Zeitschr. **128,** 164 (1952)
60. HESS, K.: Kolloid Zeitschr. **141,** 61 (1955)

Kémiai Közlemények 28. kötet 1967. p. 79—91

A NÉGYTAGÚ GYŰRŰS ÉTEREK ELŐÁLLÍTÁSA, TERMIKUS BOMLÁSUK ÉS KONTAKT KATALITIKUS ÁTALAKULÁSAIK VIZSGÁLATA*

BARTÓK MIHÁLY, a kémiai tudományok kandidátusa

(A József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke, Szeged)

Érkezett 1966. október 20-án

A négytagú gyűrűs éterek (1,3-epoxidok, oxaciklobutánok) kémiája — az epoxidok, a tetrahidrofurán, ill. a tetrahidropirán származékaiéhoz viszonyítva — jelentősebb mértékben csak az utóbbi időkben indult fejlődésnek [1].

Az irodalmi adatok, valamint kísérleti vizsgálataink diszkussziója eredményeként ma már megállapítható, hogy a négytagú gyűrűs éterek, — geometriájukat, térkémiájukat és kémiai átalakulásaik specialitásait véve figyelembe — érdekes és értékes modellként szolgálhatnak mind a szerves kémiai, mind a fizikai kémiai jellegű vizsgálatok céljaira. Ugyanakkor műanyagmonomerként történő felhasználásuk a gyakorlati életben is mutatja jelentőségüket.

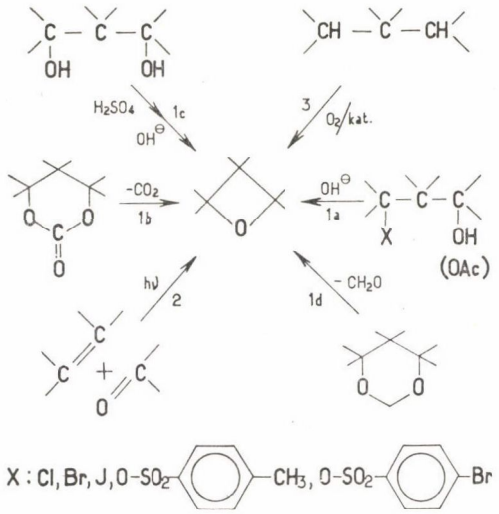
A Szegedi József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézetében 1954-ben kezdődött el az oxaciklobutánok kémiájának tanulmányozása. Az első közlemény [2] 1956-ban jelent meg, mégpedig az intézet akkori fő érdeklődési körének megfelelően a tropánvázas vegyületek kutatásának területén. A későbbiekben a felvetett problémák a téma kiszélesítését eredményezték és odahatottak, hogy szisztematikusan kezdtük el tanulmányozni az egyszerűbb szerkezetű 1,3-epoxidok előállításával kezdődően a különböző szintézismódszereket, mechanizmusukat, majd pedig a nevezett gyűrűs éterek különböző kémiai átalakulásait. E téma kutatásában 1958 óta együttműködünk a Szovjet Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézetének SUJKIN akadémikus által vezetett Organikus Katalízis Osztályával.

Kísérleti munkánk során a trimetilén-oxid és homológjainak előállítására felhasználtuk az irodalomban már leírt eljárásokat, tanulmányoztuk mechanizmusukat, ugyanakkor egy új szintézismódszert is kidolgoztunk. Az 1,3-epoxidok termikus és egyes kontakt katalitikus átalakulásainak tanulmányozásával adatokat kívántunk kapni a négytagú gyűrűs éterek stabilitására, bomlásuk irányára és sebességére vonatkozóan, a kísérleti körülmények, valamint a gyűrűn levő szubsztituensek számának és helyzetének függvényében [3—19].

* Az MTA Kémiai Tudományok Osztálya Szerves Kémiai Bizottságának 1966. május 31-i ülésén elhangzott előadát alapján készült dolgozat.

A négytagú gyűrűs éterek előállítása

Az 1,3-epoxidok szintézisére alkalmazott módszerek lényegében három fő csoportra oszthatók. *Az első fő csoportba* sorolhatók a különböző 1,3-diszubsztituált vegyületekből kiinduló szintézisek. *A második fő csoportba* soroljuk azokat az eljárásokat, amelyek két telítetlen rendszer közvetlen addíciós reakciója révén eredményezik az 1,3-epoxidokat. Ezen belül legegyszerűbb módszer az olefinek és az oxovegyületek fotokatalitikus addíciója. Bár az

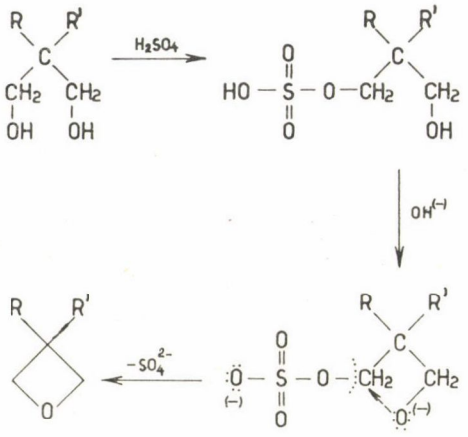


eljárás nagyon egyszerű, eddig még nem nyert széles körben felhasználást. Értékét — a többi eljáráshoz viszonyítva — az növeli, hogy az eljárás lehetőséget biztosít a poliszubsztituált négytagú gyűrűs étereknek könnyen hozzáférhető vegyületekből való előállítására. *A harmadik csoportba* sorolhatók az olyan különböző átalakulások, amelyeknél oxaciklobután-váz képződése figyelhető meg. Az ilyen egyedi folyamatok tulajdonképpen nem tekinthetők általános szintézismódszerként. A telített szénhidrogének gőzfázisú kontakt katalitikus oxidációjánál szintén észlelték a négytagú gyűrűs éterek képződését. Ezen eljárás kidolgozása még nagyon kezdeti stádiumban van, célszerű lenne azonban vizsgálatokat folytatni alkalmazhatósága határainak megismerésére, hiszen egyszerűségénél és gazdaságosságánál fogva az 1,3-epoxidok üzemi szintézisének alapjául szolgálhat.

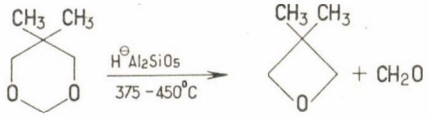
Az első fő csoportba tartozó szintéziseknél kiindulási anyagként szolgálhatnak: 1,3-diolok, 1,3-halohidrinek ill. 1,3-haloacetátok, 1,3-diolok monotozilátjai ill. brozilátjai, az 1,3-diolok gyűrűs karbonátjai, valamint a m-dioxánok. E csoporton belül, legáltalánosabban felhasználható módszernek bizonyult az 1,3-kloroacetátokból kiinduló gyűrűs éter szintézis. Erről az eljárásról a későbbiekben részletesebben lesz szó. Az 1/a, az 1/b és az 1/c módszerek közös

jellemzője, hogy az átalakulások lúgos közegben játszódnak le, s a folyamatok befejező fázisában azonos mechanizmus révén, nevezetesen S_Ni reakció útján képződnek az 1,3-epoxidok. E helyen fel kell hívnunk a figyelmet arra az általánosan elfogadott, azonban hibás nézetre, amely szerint az 1,3-diolok elektrofil katalizátorok jelenlétében végbemenő intramolekuláris dehidratálásával előállíthatók a négytagú gyűrűs éterek. 1,3-diolokból ui. közvetlenül nem állíthatók elő oxaciklobután homológok.

Az 1/c-vel jelölt módszer, amelyet SCHMOYER és CASE tettek közzé [20], nem tekinthető közvetlen dehidratálásnak, mivel az első lépésben átmeneti termékként 1,3-diol-monohidrogénszulfát képződik, amely lúgos közegben S_Ni mechanizmus szerint alakul át a megfelelő trimetilénoxid-homológgá:



A m-dioxánokból kiinduló eljárás kidolgozása még kezdeti stádiumban van [12]. Nincsenek még adataink arra vonatkozóan, hogy miképpen függ a gyűrűs éter hozama a m-dioxán szerkezetétől. A módszer lényege: az 1,3-diolokból formalinnal, ill. közvetlenül olefinekből Prins-reakció útján képződő m-dioxánokat folyamatos rendszerben elektrofil jellemű krakkoló katalizátoron vezetjük át. Pl.: 5,5-dimetil-1,3-dioxánból foszforsavval átitatott alumínium-szilikát katalizátoron 400 C° körüli hőmérsékleten 30 %-os konverzióval állítottuk elő a 3,3-dimetil-oxaciklobutánt.



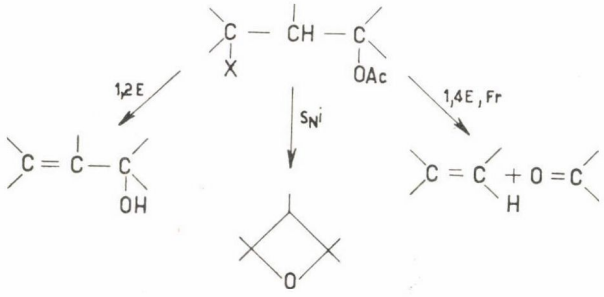
A különböző helyen szubsztituált oxaciklobután homológok előállítása során összehasonlító vizsgálatokat végeztünk az előbbiekben vázolt módszerek felhasználására vonatkozóan. E kísérleti eredményekből, valamint az

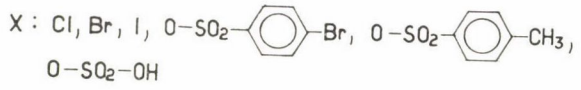
irodalmi adatok értékeléséből következtetésként levonható, hogy az 1/b, az 1/c és az eddigi vizsgálatok szerint az 1/d módszer is csak a 3,3-diszubsztituált 1,3-epoxidok előállítására használható fel eredményesen. Másképpen kifejezve: az ábrán vázolt módszerek nem egyenértékűek, nem alkalmazhatók egyformán minden típus előállítására.

A vizsgálatokhoz szükséges gyűrűs étereket legtöbb esetben a megfelelő kloro-acetátok és lúgok reakciója útján nyertük. A 3-mono- és a 3,3-dialkil-, ill. -aril-szubsztituált 1,3-epoxidokhoz szükséges kloro-acetátokat a megfelelő diolok acetilkloriddal végzett reakciójával egy lépésben állítottuk elő. A kloro-acetátok 70—80% körüli, a gyűrűs éterek pedig mintegy 70%-os hozammal keletkeztek. A 2-mono-, a 2,2-di-, ill. a 2,4-diszubsztituált oxaciklobután homológok előállításához szükséges kloro-acetátokhoz akroleinből, akril-nitrilből, ill. krotonaldehidből kiindulva ismert úton — HCl addíció, majd ezt követően Grignard-reakció — jutottunk el. E folyamatok tehát több lépésben s jelentősen kisebb hozammal vezetnek az 1,3-epoxidok keletkezéséhez.

Kísérleti munkánk során 24 különböző oxaciklobután-homológot állítottunk elő, amelyek közül 13 szintézisét, első ízben mi írtuk le [3, 8, 11, 12].

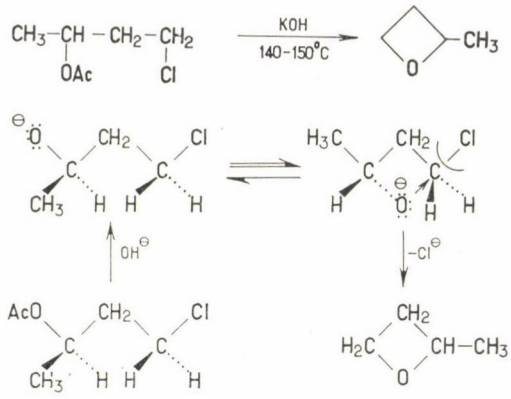
Az alábbiakban röviden foglalkozunk a kloro-acetátok bázisok hatására végbemenő átalakulásának irányával és a gyűrűzárás mechanizmusával, mégpedig a kloro-acetát szerkezetének függvényében. Főbb reakcióirányok: gyűrűs éter képződése, 1,2-elimináció révén telítetlen alkoholok képződése, valamint 1,4-elimináció- és ezt követő fragmentáció útján olefinek és oxo-vegyületek keletkezése.



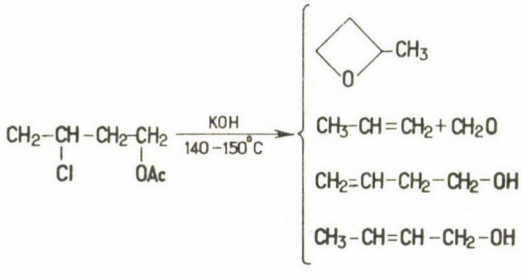


E reakciók lefolyása döntően a kiindulási kloro-acetát szerkezetétől függ és kevésbé — bizonyos határokon belül — a reakció körülményeitől. E folyamatokat a két izomer γ-klór-butil-acetát — az 1-klór-3-acetoxibután és az 1-acetoxi-3-klórbután — kálium-hidroxid hatására végbemenő reakciójával tanulmányoztuk [10]. A kísérleti adatokból összefoglalásképpen az alábbi követ-

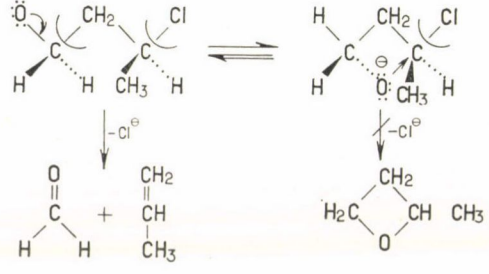
keztetéseket lehet levonni: a klóratomot primer szénatomon tartalmazó izomer esetében a fő reakcióirány (80%) — S_Ni mechanizmus szerint — a gyűrűs éter, jelen esetben a 2-metil-oxaciklobután képződése. A folyamat lényegében egyirányú:



A klóratomot szekunder szénatomon tartalmazó izomer kálium-hidroxid hatására végbemenő reakciója nem egyirányú. Fő átalakulás az 1,4-elimináció, majd ezt követő fragmentációval járó stabilizáció, amely propilén és formaldehid keletkezését eredményezi:

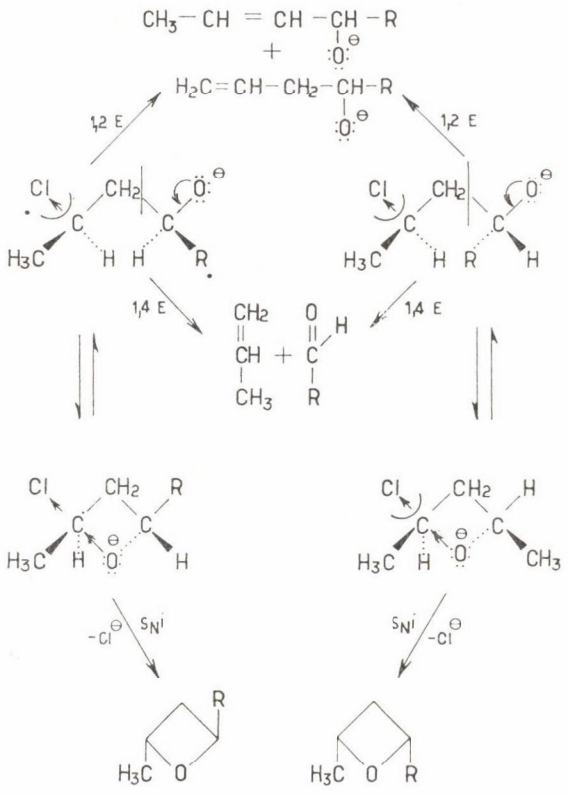


A gyűrűs éter keletkezése minimális (7%), ti. a 2-metil-oxaciklobután képződéséhez szükséges átmeneti állapot — azaz a kedvező konformáció — kialakulását a metilcsoport gátolja, így az egyébként is lassú S_Ni folyamat — az 1,4-E reakció mellett — teljesen háttérbe szorul:



Az 1,4-E reakció lefolyását tehát, az átmeneti állapotnak az 1,4-E folyamat szempontjából kedvező konformációja és — a szekunder helyzetű klóratom jelenléte folytán — kedvező elektroneloszlása teszi lehetővé. Mint látható, a gyűrűs éter képződése és a fragmentáció hasonló típusú — csak a konformációban különböző — átmeneti állapotokon keresztül megy végbe. A szekunder klóratom jelenléte folytán lehetőség van 1,2-eliminációs folyamatok lejátszódására is, amelyek telítetlen alkoholok képződéséhez vezetnek (20%).

Hasonló következtetések levonására nyilt lehetőség a β-klór-butiraldehid és az alkil-magnézium-haloidok reakciója útján képződő — szintén szekunder klóratomot tartalmazó — diasztereoizomerek KOH hatására végbemenő reakciójának tanulmányozásánál is. A megfelelő gyűrűs éterek ez esetben is igen kis hozammal képződtek (20—25%), a fő reakció itt is az olefinek és az aldehidek képződésével járó fragmentáció, ami jelen esetben is a reakció körülményei között kialakult átmeneti állapot konformációjával és elektroneloszlásával magyarázható:

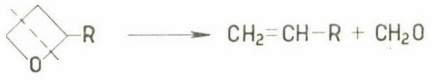


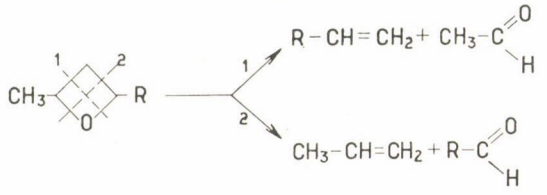
A diasztereoizomerek szerkezetétől függően cisz és transz 2,4-dialkilszubsztituált 1,3-epoxidok keletkeztek. A folyamatok lejátszódását gáz-folyadék kromatográfia módszerével követtük, ill. bizonyítottuk.

Miután a négytagú gyűrűs éterek közül — a szubsztituensek minőségét, helyzetét és számát tekintve — egész sorozat állt rendelkezésünkre, lehetőség nyílt a különböző, a gyűrűs éter szerkezetétől függő kémiai átalakulásoknak tanulmányozására. Első megoldandó feladatként a nevezett vegyületek termikus bomlásának és néhány kontakt katalitikus átalakulásának vizsgálatát választottuk.

A négytagú gyűrűs éterek termikus bomlása

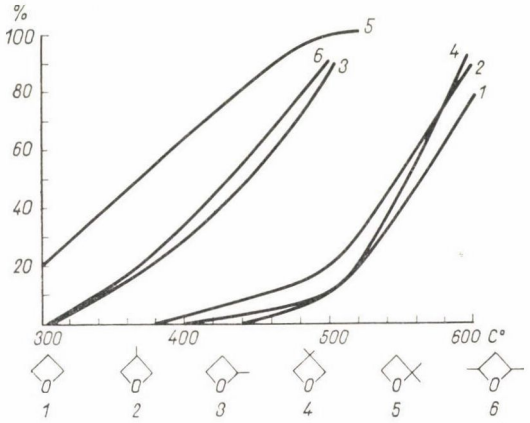
Az 1,3-epoxidok termikus bomlásának tanulmányozásával főként stabilitásukra vonatkozóan kívántunk választ kapni. Egyúttal azonban lehetőség nyílt a termikus bomlás a gyűrűn levő szubsztituensektől függő irányának és sebességének vizsgálatára is. E célból kísérleteket végeztünk a 3-mono-, a 2-mono-, a 3,3-di-, a 2,2-di és a 2,4-dialkilszubsztituált-oxaciklobutánok termolízisére vonatkozóan [3, 5] [16—19]. A vizsgálatokat Willy-Giede CCHF 18/2 típusú gázkromatográfhoz közvetlenül hozzáépített mikroreaktoron, azaz mikroreaktortechnikával végeztük [14]. Megállapítható, hogy a négytagú gyűrűs éterek viszonylag már alacsony hőmérsékleten termolízist szenvednek, s a hőmérséklet emelésével a bomlás teljessé válik. A termikus bomlás fő iránya a gyűrű két részre hasadása, amelynek eredményeképpen formaldehid (ill. a 2,4-diszubsztituált származékoknál valamilyen formaldehid homológ) és a megfelelő telítetlen szénhidrogén keletkezik:





Mivel a szubsztituensek melletti C—O kötés sokkal könnyebben hasad, mint a tőlük távoli, a 2-monoszubsztituált oxaciklobutánoknál elvileg elképzelhető párhuzamos folyamat csak bizonyos esetekben, s igen jelentéktelen mértékben megy végbe. A fő folyamatot másodlagos átalakulások is követik. Ilyenek az aldehidek dekarbonileződése, az olefinek izomerizációja és krakkolódása. A mikroreaktor falhatásának következtében pedig kismértékben más elsődleges folyamatok is megfigyelhetők. Pl.: az 1,3-epoxidok aldehidek és telítetlen alkoholok képződésével járó izomerizációja, vagy a 3,3-dialkil szubsztituált

trimetilén-oxidok esetében Danilov-típusú aldehid-keton átrendeződés [21], mely az alfa helyzetű kvaterner szénatom jelenléte folytán könnyen megy végbe.



1. ábra. A hőmérséklet és a szubsztituensek helyzetének és számának hatása az 1,3-epoxidok termikus bomlására

Az 1. ábrán a már említett 1,3-epoxidok termikus bomlásának mértékét ábrázoltuk a hőmérséklet függvényében. Mint látható, a trimetilénoxidok stabilitása nagymértékben függ a gyűrűn levő alkil-szubsztituensek helyzetétől. Igen éles különbség mutatkozik az α-, ill. a β-helyen szubsztituenseket tartalmazó 1,3-epoxidok stabilitása között. Az előbbiek jelentősen kisebb stabilitása nyilvánvalóan az α-helyen levő szubsztituensek induktív hatásának a szomszédos C—O kötésre gyakorolt hatásával magyarázható. Tehát a bomlás sebessége alapján a különböző típusú 13-epoxidok a következő sorozatba állíthatók:

2,2-di- $>$ 2,4-di- és 2-mono- $\gg$ 3-mono- és 3,3-dialkil-1,3-epoxidok. Egy homológ soron belül vizsgálva az átalakulás sebességét, megállapítható, hogy a szubsztituens induktív effektusának növelésével nő az átalakulás sebessége. Kivételt képeznek az izopropilcsoportot tartalmazó 1,3-epoxidok, amelyek a leglassabban bomlanak. E kísérleti tény az izopropilcsoport kisebb hiperkonjugatív hatásával magyarázható. Az irodalomban több helyen található adat arra vonatkozóan, hogy a Baker—Nathan effektus jelentős szerepet játszik az átmeneti állapot stabilizálásában.

Az oxaciklobutánok termikus bomlásának mechanizmusa vagy biradikális, vagy molekuláris mechanizmus lehet. Nehéz kísérletileg dönteni a kettő között még egyszerűbb esetekben is, mégis egyes megfigyelések és elméleti megfontolások alapján a biradikális mechanizmus valószínűbbnek tűnik.

A négytagú gyűrűs éterek átalakulásának tanulmányozása platina katalizátorokon

Mivel a négytagú gyűrűs éterek kémiájának vizsgálatával csak az utóbbi 10—15 évben kezdtek el behatóan foglalkozni, érthető, hogy kontaktok hatására végbemenő átalakulásaikra vonatkozóan csak egy közlemény volt található vizsgálataink megkezdése előtt az irodalomban [22]. Az 1,3-epoxidok folyamatos rendszerben platina katalizátorokon lejátszódó átalakulásai tanulmányozásának célja, a négytagú gyűrűs éterek oxovegyületekké történő izomerizációja lehetőségének bizonyítása, a platina izomerizációs aktivitásának általánosítása, valamint a folyamatok irányának és sebességének vizsgálata a kiindulási vegyületek szerkezetének függvényében. IPATYEV [23] és munkatársai alumínium-oxid katalizátoron az 1,2-epoxidok, SUJKIN és BELYSZKIJ [24] pedig platina katalizátoron az 1,4- valamint az 1,5-epoxidok esetében kísérletileg bizonyította az izomerizáció lejátszódását.

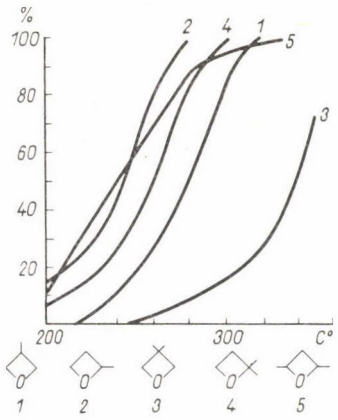
A kérdés eldöntésére kísérleteket végeztünk a különböző szerkezetű oxaciklobutánok átalakulásának mikroreaktortechnikával történő tanulmányozására, szén és termolit hordozókra vitt platina katalizátorokon, hélium és hidrogén vivőgázok jelenlétében, 180—360 C° között. A kísérleti munkához felhasználtuk a már ismertetett 1,3-epoxidok közül 20, különböző R- ill. R'-szubsztituenseket tartalmazó vegyületet. A katalizátor és a vivőgáz minőségének, a hőmérsékletnek, valamint a gyűrűn levő szubsztituensek helyzetének és számának függvényében tanulmányoztuk az átalakulás sebességét és a végbemenő folyamatok irányát [3, 25, 26].

Kísérleti munkánk során megállapítást nyert [3], hogy az 1,3-epoxidok platina katalizátoron viszonylag már alacsony hőmérsékleten változást szenvednek, ami a négytagú gyűrű feszülésének következménye. Egy homológ soron belül vizsgálva az átalakulás sebességét, hasonló megállapításokat lehetett tenni, mint a termikus bomlásnál.

A gyűrűn levő szubsztituensek helyzetének és számának az átalakulás sebességére gyakorolt hatásának megállapítása céljából a 2. ábrán néhány azonos molekulasúlyú, a szubsztituenseket azonban különböző helyen tartalmazó 1,3-epoxidok Pt/termolit katalizátoron, hidrogén jelenlétében történő átalakulásának százalékban kifejezett mértékét ábrázoljuk a hőmérséklet függvényében.

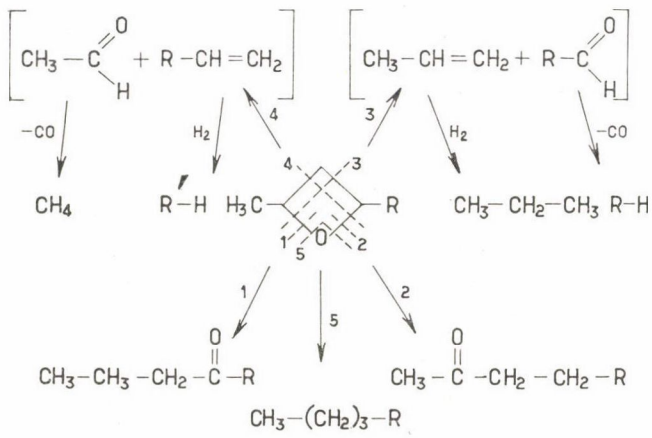
A 2. ábrából jól látható, hogy a négytagú gyűrűs éterek stabilitása igen nagymértékben függ a szubsztituensek helyzetétől. Az α-helyzetben szubsztituenseket tartalmazó vegyületek gyorsabban bomlanak, mint a β-szubsztituáltak. A bomlás sebessége alapján az 1,3-epoxidok a következő sorozatba állíthatók: 2-alkil- $>$ 2,2- és 2,4-dialkil- $>$ 3-alkil- $\geqslant$ 3,3-dialkil-1,3-epoxidok. Pt/szén katalizátoron, valamint hidrogén jelenlétében az átalakulások nagyobb sebességgel mennek végbe, mint Pt/termolit katalizátoron, valamint hélium jelenlétében. A két katalizátor az alkalmazott hordozó különbözősége folytán

nem azonos aktivitású s így az egyébként azonos kísérleti körülmények között tapasztalt átalakulások irányában is bizonyos mértékű különbség mutatkozott. A Pt/szén katalizátor aktívabb és szelektívebb, a reakciók már alacsony hőmérsékleten is végbemennek. Annak következtében azonban, hogy a termolit hordozós katalizátor kisebb aktivitású, olyan termékek képződését lehetett megfigyelni, amelyek véleményünk szerint intermedier vegyületként szerepelnek a Pt/szén katalizátoron kivitelezett folyamatok esetében is.



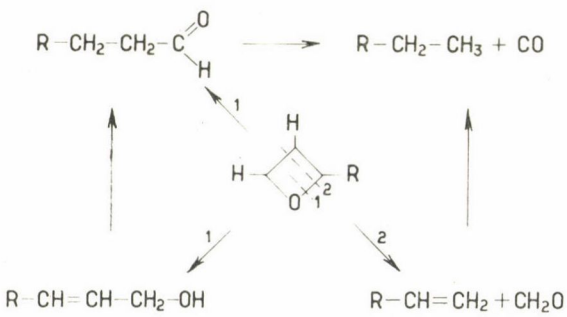
2. ábra. A hőmérséklet és a szubsztituensek helyzetének és számának hatása az 1,3-epoxidok platina katalizátoron végbemenő átalakulásának mértékére

A lejátszódott reakciók irányára vonatkozóan a kísérleti paraméterek változtatásával s a kromatogramok kiértékelésével lehetett választ kapni. Kísérleti munkánk során megállapítást nyert, hogy az 1,3-epoxidok Pt katalizátorokon végbemenő átalakulása összetett folyamat. Példaként a 2,4-dialkil-szubsztituált 1,3-epoxidok Pt/szén katalizátoron hidrogén jelenlétében végbemenő átalakulásánál tapasztalt reakcióirányokat mutatjuk be:



A különböző típusú származékoknál részletesen vizsgáltuk az egyes reakcióirányok lehetőségeit, utóbbiaknak a kiindulási vegyületek szerkezetétől való függését. A vizsgálatok eredményeként bizonyítást nyert a négytagú gyűrűs éterek oxovegyületek képződésével járó izomerizációs átalakulása. Az izomerizáció folytán főleg aldehidek keletkeznek, kb. 40—70%-os hozammal. A hozam nagymértékben függ a kiindulási vegyület szerkezetétől, a hőmérséklettől és a kontakt időtől. Az izomerizáció kétirányú lehet, attól függően, hogy a gyűrűben levő két C—O kötés közül melyik hasad. Tapasztalat szerint a szubsztituens melletti C—O kötés bomlik könnyebben — mely kísérleti tény a szubsztituens pozitív induktív effektusával magyarázható —, ezért nemcsak a 3-monoalkil- és a 3,3-dialkil-1,3-epoxidokból, hanem a 2-monoalkil- és a 2,2-dialkil-homológokból is főleg aldehidek képződése figyelhető meg. 2,4-Diszubsztituált származékokból — érthetően — csak ketonok keletkeznek izomerizáció útján.

Közelebbről szemlélve az izomerizáció folyamatát, nem állítható egyértelműen, hogy az izomerizáció elsődleges folyamat. Ugyanis kísérletileg bizonyítást nyert, hogy az aldehidek és ketonok közvetve is képződhetnek α, β-telítetlen alkoholokból. Utóbbiak keletkezése pedig az 1,3-epoxidok vizsgált körülmények közötti átalakulásánál megfigyelhető. Ugyanakkor az aldehidek platina katalizátoron nagy sebességgel — szénhidrogének képződése közben — dekarbonileződnek. Ugyanezen szénhidrogének keletkeznek formaldehidből és telítetlen szénhidrogénekből — mint az 1,3-epoxidok bomlási termékeiből — is:

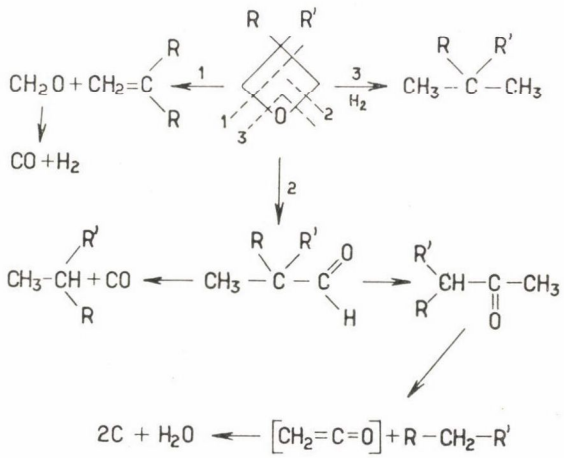


Ez azt jelenti, hogy mind a gyűrű bomlása, mind izomerizációja végeredményben ugyanazon termékek képződéséhez vezet. Mivel azonban mind az oxovegyületek, mind az α, β-telítetlen alkoholok képződése egy és ugyanazon átmeneti állapoton keresztül történik (mindkét esetben végeredményben 1,3-helyzetű hidrogénvándorlás következik be), következtetésként levonható, hogy az 1,3-epoxidok karbonilvegyületek keletkezésével járó izomerizációja elsődleges folyamatnak tekinthető.

Mint már említettük, az izomerizációval párhuzamos és igen jelentős mértékben végbemenő folyamat a gyűrűs éter két részre hasadása, amely

karbonilvegyület és monoolefin képződését eredményezi. Pt/szén katalizátoron, hidrogén jelenlétében, a két C—O kötés egyidejű hidrogenolízise folytán a kiindulási 1,3-epoxidokkal azonos szénatomszámú telített szénhidrogének is keletkeznek.

Az 1,3-epoxidok szerkezetének és a kísérleti paramétereknek függvényeképpen az elsődleges átalakulásokat másodlagos folyamatok is kísérik. Ilyenek: az aldehidek dekarbonileződése, majd az utóbbiak hasadása, hidrogénezési és dehidrogénezési folyamatok, formaldehid és az olefinek közötti dehidrogéneződés, telített és telítetlen szénhidrogének kettőskötés vándorlással és a szénváz megváltozásával járó izomerizációja, magasabb hőmérsékleten pedig krakkolódása. Csak a másodlagos folyamatok megismerésével lehetett elfogadható módon magyarázni az 1,3-epoxidok átalakulásának bonyolultságát, és az első megközelítésben anomálisnak tűnő folyamatokat. Pl. a 3,3-dialkilszubsztituált homológok esetében az izomer ketonok és bizonyos alacsonyabb szénatomszámú szénhidrogének keletkezését csak az elsődlegesen képződő, α-helyzetben kvaterner szénatomot tartalmazó aldehidek másodlagos továbbalakulásával lehetett magyarázni:



ÖSSZEFOGLALÁS

Különböző eljárások felhasználásával négytagú gyűrűs étereket állítottunk elő; tanulmányoztuk az egyes módszerek mechanizmusát, alkalmazhatóságának határait és egy új szintézismódszer kidolgozására is lehetőség nyílt. Az 1,3-epoxidok szintézise során foglalkoztunk az 1,3-bifunkciós rendszerek néhány jellegzetes átalakulásával is.

Tanulmányoztuk a négytagú gyűrűs éterek termikus bomlását és néhány kontakt katalitikus átalakulását. Összefüggést találtunk az 1,3-epoxidok szerkezetének a termolízisük és kontakt katalitikus átalakulásuk sebességére és irányára gyakorolt hatására vonatkozóan. Vizsgálataink eredményeként lehetőség nyílt az izomerizációs folyamatnak a gyűrűs éterek rendszerére való általánosítására, s a platina izomerizációs aktivitásának kiterjesztésére.

IRODALOM

1. SEARLES S.: The chemistry of heterocyclic compounds **19,** 983—1068 (1964)
2. KOVÁCS Ö., WEISZ I., ZOLLER P., FODOR G.: Helv. Chim. Acta **39,** 99 (1956)
3. BARTÓK M.: Kandidátusi értekezés. Moszkva 1965
4. SUJKIN N. I., KOVÁCS Ö., BELYSZKIJ I. F., BARTÓK M.: Dokladi Akad. Nauk SzSzSzR **136,** 1120 (1961)
5. KOVÁCS Ö., SUJKIN N. I., BARTÓK M., BELYSZKIJ I. F.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR Otdel Him. Nauk **1962,** 124
6. SUJKIN N. I., BARTÓK M., KOVÁCS Ö., BELYSZKIJ I. F.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR Otdel. Him. Nauk **1962,** 1653.
7. BARTÓK M., APJOK J.: Acta Phys. et Chem. Szeged **8,** 133 (1962)
8. BARTÓK M., GILDE A. S.: Acta Phys. et Chem. Szeged **9,** 25 (1963)
9. SUJKIN N. I., KOVÁCS Ö., BELYSZKIJ I. F., BARTÓK M.: Acta Chim. Hung. **38,** 115 (1963)
10. SUJKIN N. I., BARTÓK M., KOZMA B.: Izv. Akad. Nauk. SzSzSzR Otdel. Him. Nauk **1966,** 878
11. BARTÓK M., KOZMA B., SUJKIN N. I.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR **1966,** 1241
12. SUJKIN N. I., BARTÓK M., KOZMA B.: Izv. Akad. Nauk. SzSzSzR **1967,** 153
13. BARTÓK M.: Acta Phys. et Chem. Szeged **12,** 151 (1966)
14. BARTÓK, M., FÉNYI, SZ.: Acta Phys. et Chem. Szeged **12,** 157 (1966)
15. BARTÓK, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged (sajtó alatt)
16. SUJKIN, N. I., BARTÓK, M.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR (sajtó alatt)
17. BARTÓK, M., KOZMA, B., SUJKIN, N. I.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR (sajtó alatt)
18. BARTÓK, M.: Acta Chim. Hung. (sajtó alatt)
19. BARTÓK, M., KOZMA, B.: Acta Chim. Hung. (sajtó alatt)
20. SCHMOYER, L. F., CASE, L. C.: Nature **183,** 389 (1959)
21. DANILOV, SZ, N.: Reakcii i metodi isszledovanyija organyicseszkih szoedinyenyij **4,** 210 (1956)
22. JURJEV, JU. K., LEVI, I. SZ.: Zsurnal Obscsej Himii **23,** 2047 (1953)
23. IPATYEV, V. N., LEONTOVICS, V.: Ber. **36,** 2016 (1903)
24. SUJKIN, N. I., BELYSZKIJ, I. F.: Dokladi Akad. Nauk SzSzSzR **120,** 548 (1958); **127,**91 (1959).
25. BARTÓK, M., KOZMA, B.: Acta Chim. Hung. (sajtó alatt)
26. BARTÓK, M., KOVÁCS, K.: Acta Chim. Hung. (sajtó alatt)

Kémiai Közlemények 28. kötet 1967. p. 93—105

A NUKLEÁRIS SUGÁRZÁSOK ÉS AZ ÜVEG

KORÁNYI GYÖRGY, a kémiai tudományok doktora

(Nehézipari Minisztérium, Budapest)

Érkezett 1966. november 11-én

A nukleáris technika fejlődése az 1950 és 1960 közötti évtizedben elkerülhetetlenné tette, hogy a maghasadásos erőművek, kísérleti reaktorok tervezői újabb és újabb szerkezeti anyagokat alkalmazzanak. Ily módon került előtérbe az üveg mint szerkezeti anyag, és ezért vált szükségessé a szilikátüvegek nukleáris technikai kutatása. Egy évtized alatt az üvegeknek a nukleáris technikában való alkalmazhatósága tisztázható volt, és ma már klasszikusnak számító területeken alkalmazzák az üveget a legkorszerűbb berendezésekben.

A sugárzó anyagok egyre bővülő termelésével egyidejűleg az üvegtechnikában is felszínre kerültek olyan alkalmazási területek, amelyek a gyártás termelékenységének növelésére, a gyártási folyamatok jobb megismerésére alkalmasak. A sugárzó izotópokat manapság már egyre több probléma megoldására alkalmazzák az üvegtechnológia terén is.

Számos közlemény foglalkozott az elmúlt időszakban az üvegnek mint szerkezeti anyagnak a nukleáris technikában való általános alkalmazásával [1]. Manipulációs kamrák ablakai céljára olyan üveglemezekből összeállított rendszereket alkalmaznak, amelyekben az üveglemezek feladata az elektromágneses sugárzások abszorpciója, a lemezek között elhelyezett folyadékoké pedig a korpuszkuláris sugárzások lefékezése, a gyors neutronok átalakítása termikus neutronokká. Sugárzási dózisok mérésére elterjedten alkalmaznak üvegből készült dozimétereket, amelyekben a sugárzás hatására az üvegben végbemenő változások mennyiségileg jelzik a sugáradagot. Reaktorok építésénél az üvegszálas anyagokat szigetelési célokra alkalmazzák [2] és üvegszálakból készített papírtermékekkel különleges burkolatokat készítenek. Korrózionak ellenálló szerkezeti alkatrészeket a reaktortechnikában kiterjedten készítenek üvegzománcok, kristályosított üveg alaktestek felhasználásával. Reaktorok egyes fűtőelemkonstrukcióinál azt a megoldást választották, hogy a védőbevonatokat vagy magát a hasadóanyagot tartalmazó rudakat üvegből készítették el, beépítve így a hasadóanyagokat az üveg szerkezetébe. Ezeket a tapasztalatokat felhasználva, megoldották a radioaktív készítmények gyártását oly módon, hogy az aktív anyag üvegszerkezetben foglal helyet, sőt

a klasszikusnak tekinthető fűtőelemeket, lebomlott, de még erősen sugárzó állapotban üveggé összeolvasztva szállítják temetőkbe, megakadályozva ezzel a sugárzó anyag kioldódását. Ezeknek a kutatásoknak és vizsgálatoknak eredményeként az üveg ma már bevonult a nukleáris technika szerkezeti anyagai közé.

Az izotóptechnika fejlődése másik oldalról egyre több területen talált alkalmazhatóságra az üvegtechnológiában. Jelen közlemény második része a radioaktivitásnak és a radioizotópoknak az üvegtechnológiában való alkalmazhatóságáról igyekszik rövid áttekintést nyújtani.

Sugárzások hatása üvegre

Alkáli- és ólom-szilikát-üvegek nukleáris sugárzások hatására bekövetkező változásait az 1950 és 1960 közötti évtizedben részletes vizsgálat tárgyává tették [6, 7, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 20, 21, 23, 24, 25, 27, 29, 30, 31, 34, 35, 36, 37, 40, 41, 43, 48, 49, 51, 52, 56, 59]. Ezek a vizsgálatok megállapították, hogy az üvegek kevés ellenállást tanúsítanak neutron- és gammasugárzásokkal szemben, ezek a sugarak, elsősorban a gyors neutronok áthatolnak az üvegeken és azokban maradandó változást okoznak. A változás elsősorban színváltozásban nyilvánul meg, jellegzetes színcentrumok képződnek, mert az üvegek finomszerkezetében ionizáció folytán szabad elektronok lépnek fel. Az elektronok hatására a szilícium valószínűleg fémes állapotba kerül. Azok az üvegek azonban, amelyek valamely adalék oxidot, főleg fém-oxidokat tartalmaznak, kevésbé hajlamosak az elszíneződésre. Megállapították továbbá, hogy a sugárzó hatás megszünte után az elszíneződés az esetek többségében csökken, elhalványulási folyamat lép fel. Kitűnt végül, hogy cérium-oxid adagolásával az elszíneződésre leginkább hajlamos ólom-szilikát üvegek erős gammasugárzás hatására is színtelenek maradnak.

Részletesebb vizsgálatok megállapították, hogy a spektrális transzmisszió megváltozásán kívül az üvegek csaknem valamennyi fizikai tulajdonsága megváltozik a nukleáris sugárzások hatására. Az üvegek felületileg elektromos vezetőkké válnak, nagy statikus elektromosság halmozódik fel, csökken felületi reflexiójuk. Vékonyabb mintákon üvegtelenedési folyamatok játszódnak le, legerősebben a kvarcüvegen. A sugárzások időtartama alatti kettőstörés jelensége arra mutat, hogy az üvegekben belső feszültségek lépnek fel, ami hang- és ultrahangvezetőképességük csökkenésével is jár. A sugárzás megszűnésével az üvegek polarizációs elektromos jelenségeket is tanúsítanak. Ezeket a vizsgálatokat az alkáli-szilikát és ólom-szilikát üvegeken kívül borát- és foszfátüvegekre is elvégezték. Ennek során sikerült olyan üvegösszetételeket is kidolgozni, melyek a legnagyobb mértékben, minden károsodás nélkül elnyelik vagy átengedik a sugárzásokat. A röntgencsövek buráihoz szolgáló üvegek ma már csak nagyon kis sugárintenzitás-veszteséget okoznak [195].

A legutóbbi 6 esztendő folyamán az üveg sugárhatáskutatásai újabb, ha nem is nagyon látványos eredményeket hoztak. A kutatások célja elsősorban az volt, hogy a fentiekben ismertetett változások mechanizmusát felderítsék, azok jobb megértése útján a céloknak megfelelőbb üvegminőségek előállítása céljából.

Az egyre intenzívebb sugárdózisok alkalmazásával egyidejűleg helyenként előfordult az üvegek teljes mechanikai elroncsolódása is. Célszerűnek mutatkozott ezért a szilárdsági viszonyok részletesebb tanulmányozása sugárzások hatására [26, 44, 45, 46, 47, 57, 60]. A vizsgálatokból megállapították, hogy neutronsugárzások hatására az üvegekben sűrűségváltozás lép fel, megváltoznak a tágulási együtthatók, az üvegek rugalmassági modulusa csökken. Borátüvegekben ezeket a lényegbevágó változásokat a termikus neutronoknak a bóratomokkal való reakciója révén felszabaduló nehéz hasadási termékek okozzák. Az üvegeknek a relaxációs hőmérsékleti tartományba való sugárzást követő felhevítése a károsító hatások csökkenésével jár.

Az üveg színeződése mechanizmusának felderítése folyamán kitűnt, hogy a cériumionok, de más fémionok sugárzás hatására bekövetkező elektronátmenetei is anomális színcentrumok kialakulásával járnak [3, 5, 8, 53, 54, 58]. A színcentrumok kialakulásának törvényszerűségei is kissé különböznek az eredetileg feltételezettől [9, 12, 62].

Részletesen megvizsgálták nagyenergiájú elektronsugarak hatását az üvegfelületekre és az üveg szerkezetére [4, 18]. 100 KV feszültségű elektronbombázás hatására például kristályosodás lép fel, az üvegek mechanikai tulajdonságai pedig ugyanolyan irányban megváltoznak, mint korpuszkuláris sugárzások hatására. Ugyancsak részletesebben vizsgálták a neutron- és alfasugarak hatására bekövetkező feltöltődést, megállapítva, hogy a feltöltődés mértéke telítődés előtt nagyjából arányos a sugárdózissal [19, 52, 55].

A besugárzott üvegek vegyi ellenállóképessége is megváltozott [22, 50] és oldhatóságuk növekszik, ami összefügg rejtett vagy látható üvegtelenedésükkel. A legutóbbi években megkezdődött a különböző üveges rendszerek, két- és háromkomponensű üvegek rendszeres sugárkémiai vizsgálata [61, 70], valamint az üvegben levő fémes adalék oxidok sugárzás hatására bekövetkező állapotváltozásának követése elektronparamágneses rezonanciaspektrográfiával [28, 32, 33, 42].

Sugárzások ellen védelmet nyújtó üvegek

Sugárzások ellen védelmet nyújtó üvegek általában a sugárzásoknak fokozott mértékben ellenállnak, tehát nagyenergiájú foton vagy korpuszkuláris sugárzások hatására sem színeződnek el, ugyanakkor a sugárzások legnagyobb részét elnyelik. Ilyen célokra általában nehéz ólom-szilikát üvegeket alkalmaznak, cérium-oxid adalékkal, habár speciális üvegféleségek is stabilizálhatók.

A védőüvegeket, azok előállítási technológiáját és egyes üvegszerkezeti megoldásokat számos általános jellegű közlemény ismertet [például: 64, 66, 72].

A védőüvegeket legnagyobbrészt az izotópelőállító üzemek manipulációs kamráinak falaihoz használják. Különleges összetételű védőüvegeket mikroszkópokba és olyan televíziós kamrák objektívjeihez alkalmaznak, amelyek sugárzásos helyeken működnek.

A védőablakokat általában 20 cm vastag, öntött és csiszolt kálium-ólom-szilikát üvegtömbök segítségével állítják elő. A tömböket keretbe foglalva 4—6 réteget alakítanak ki. A közbeeső teret olajjal töltik meg. Az ablakok látótere 1 m^2-ig terjedhet. A közbeeső tereket abszorbens folyadékokkal, például kadmiumos oldatokkal kitöltve, korpuszkuláris sugárzásokra gyakorolt fékezőhatás érhető el, ami tisztán korpuszkuláris sugárzások esetén lehetővé teszi az ólomüvegfelhasználás csökkentését. Az egy-egy nagyobb méretű ablakhoz szükséges ólomüveg mennyisége néhány tonnát is elérhet.

Az utóbbi években részletesen megvizsgálták a védőüvegek abszorpciós tulajdonságait, főleg bór-szilikát üvegekre vonatkozólag [63, 69, 74]. Ugyancsak felismerték, hogy a cérium-oxid adagolásnak üvegfajtánként optimuma van [67] és hogy bizonyos előnyökkel jár az ólomüvegek káliumtartalmának részben nátriummal való helyettesítése [71].

A besugárzott védőüvegek elektromos tulajdonságai megváltoznak [76], ezért például különleges üvegösszetételek szükségesek sugárzónában működő elektroncsövek buráinak anyagául [73].

A védőüvegek összetételét és adalékanyagait, ezek előállítási technológiáit sok szabadalom védi. A legtöbb szabadalom a ma már szokványosnak tekinthető kálium-ólom-szilikát üvegekre vonatkozik, cérium-oxid adalékkal [77]. Újabban alkáliszegény neutronabszorbeáló bór-szilikát üvegekre, báriumtartalmú üvegekre, foszfátüvegekre és fékező tulajdonságú kadmium-oxid tartalmú üvegekre is ismeretesek szabadalmak [78].

Sugárkamrák védőfalainak konstrukciós megoldásait egyes külön szabadalmak ismertetik [79].

Dozimèter üvegek

Nukleáris sugárzások halmozott adagjainak mérésére régebben kizárólag fotoemulziós eszközöket alkalmaztak. A filmek feketedése sugárzások mérésénél sok előnnyel jár, nagyobb sugárdózisok esetén azonban pontatlanná válik. Előhívásuk körülményes. A nem stabilizált üvegek ama tulajdonsága, hogy sugárzások hatására elszíneződnek, lehetővé tette dozimetráló műszerek előállítását üvegből. Az üveg-dozimèterek leolvasása sokkal gyorsabb és pontosabb is, mint a más elven működőké.

A dozimèterek fajtáit, működési elvüket számos közlemény általánosságban ismerteti [például: 81, 89, 94, 97, 99].

Közönséges táblaüveg [100], valamint nátrium-bárium-szilikát üvegek [91] is elszíneződnek sugárzások hatására, ezek dózisarányos tartománya azonban viszonylag szűk. Eleinte egyes kékre színezett üvegek sugárzás hatására való elhalványulását igyekeztek a dózis mérésére felhasználni [93]. Kitűnt azonban, hogy a sugárzás minősége és a sugáradag nagysága szerint kifejleszthetők olyan üvegminőségek, amelyek színcentrumképzése csaknem minden dózistartományban arányos a dózis nagyságával.

Gamma-sugárzás mérésére például régebben kialakították a bizmut-ólom-borát [80] üveget, az antimonüveget, amelyet mangán-oxiddal és arzén-oxiddal aktiváltak [88], valamint a mangán-vanádium és mangán-vanádium-vas keverékoxidokkal aktivált üvegtípusokat [95]. Extrém nagy, 10^{10} röntgennyi gamma-aktivitások mérésére megfelel a bizmut-szilikát üveg is megfelelő aktiváló adalékokkal [96]. Kitűnt azonban, hogy a kis és nagy aktivitású gamma-sugárzásoknál legjobban a foszfátüvegek válnak be [87, 90, 92, 98, 103].

A foszfát-doziméter üvegek alapolvadékát 25 súlyszázalék bárium-metafoszfát, 25 súlyszázalék kálium-metafoszfát és 50 súlyszázalék alumínium-metafoszfát képezi. Ehhez 16% ezüst-metafoszfát adagolható. Az ezüst színcentrumképző aktivizáló hatását a szilikátüvegekben is felismerték, ott azonban maximálisan 0,5% ezüst-oxid volt beépíthető az üveg finomszerkezetébe. Kis gamma-intenzitások méréséhez mintegy 4% ezüst-metafoszfátot alkalmaznak, ami lehetővé teszi 2—3 röntgennyi sugárintenzitás kimutatását. Az adagolt ezüst-metafoszfát mennyisége általában 8%. A dozimétert 3 mm vastag, csiszolt és polírozott felületű üveglemezből készítik, hordozható kivitelben. Újabban 6 mm hosszú és ceruzabél vastagságú, üvegtű alakú doziméter alkalmazásával kísérleteznek. Az értékelés fotometrálással végezhető, megfelelő színszűrő alkalmazása a színcentrumok koncentrációjának érzékenyebb meghatározását teszi lehetővé.

Neutronsugárzások adagjainak mérésére bizmut-ólom-boráttal vagy cérium-oxiddal aktivált litium-alumínium-szilikát üvegek alkalmazhatók [80, 82, 86, 102]. Üvegdoziméter alkalmazható Cserenkov-számlálóként is [84].

Vizsgálatokat végeznek Pyrex típusú üveg és cérium-oxiddal aktivált üvegek sugárzás hatására bekövetkező utólagos lumineszcenciájának dózismérésre való felhasználására is [101]. Az utánvilágítás a sugárbehatás időpontja után 10—40 perccel következik be. Egyes optikai üvegminőségek is alkalmasaknak látszanak doziméterként való felhasználásra [83].

A gamma- és neutronsugárzás adagmérésére alkalmas szilikát- és foszfátüvegek összetételeit, előállítási eljárásukat számos szabadalom védi [104]. Pontosan lineáris összefüggést mutat bizonyos sugárzástartományban olyan ezüst-metafoszfát üveg, amelyben a káliumot és alumíniumot részben magnéziummal és litiummal helyettesítették [105]. Újabban szabadalmat kaptak egyes mangánnal, vassal és cinkkel aktivált üvegek is dozimeterek céljaira

[106]. A neutronadag mérésére szolgáló, cériummal, krómmal aktivált borátüvegek ugyancsak előfordulnak a szabadalmi irodalomban [107]. A kutatások eredményeként már teljesen átlátszó foszfát-üveg dozimeter is előállítható [108].

Kísérletek folytak olyan dozimetrálási elvvel is, amely szerint ha valamely boro-szilikát üvegből készült lemez neutronáram útjába kerül, bórtartalma kénsavval kioldhatóvá válik. A kioldott bórsav mennyisége arányos a neutronfluxus-intenzitással. A kioldott lemez meggörbül, mert az oldódás csak a felületi rétegekben megy végbe és a görbület mértékéből a neutronáram intenzitása kiszámítható [109].

Radioaktív üvegek

Sugárzó anyagok üveggé való olvasztásának egyik célja az, hogy a reaktorok fűtőelemeinek regenerálásánál keletkező és használhatatlan melléktermékeket oldhatatlanná alakítsák. A melléktermékek eltemetésénél ugyanis ki kell küszöbölni minden lehetőséget, amely a sugárzó anyagok kioldódásához vezethet, ami esetleg a környezet elszennyeződésével járhat. Ebből a célból néhány eljárást dolgoztak ki manipulációs kamrákban távvezérlésű bepároló rendszerekre, és a bepárlási maradéknak szilikát-, foszfát- és borát-üveggé való átalakítására [110, 112, 114, 115, 116, 117, 118, 120, 122, 200]. Nehézséget jelent az olvasztás közben egyes alkatrészek, például a ruténium és a cérium párolgása az olvasztás hőmérsékletén [111]. Gondos vizsgálatokat végeztek az ily módon elkészített üvegek vegyi ellenállóképességének, oldhatóságának meghatározására [113].

A jelenleg ilyen célra alkalmazott eljárásokat néhány szabadalom is védi [123, 124].

Régebben ismeretes, hogy az urán-oxid az üvegképzők közé tartozik [125, 126, 129]. Felmerült ezért annak a gondolata, hogy fűtőelemeket lehetne üvegből készíteni. Részletesen vizsgálták ezért az egyes üvegképző rendszerek urán-oxidot feloldó képességét [128], majd kísérleti fűtőelemeket készítettek urán és plutónium felhasználásával [130, 131, 133].

Kísérleti célra olyan fűtőelemeket is előállítottak, amelyek 40% UO_2-t tartalmaztak.

Célszerűnek mutatkozott továbbá radioaktív anyagokból izotópkészítmények előállítása üveges állapotban. Céziumot hordozó [132, 137], valamint lantán-, bárium-, tantál-, volfrám- és magnézium-izotópos üvegek előállítására került sor [139]. Sugárzó szkandiumot (^{46}Sc) tartalmazó üvegekkel tengerparti homokok áramlásait tanulmányozták [173]. Felmerült annak gondolata is, hogy kadmium-oxidot tartalmazó üvegből neutronelnyelő szabályozó rudakat állítsanak elő [138].

Fémuránból készült fűtőelemek felülete nagyobb hőmérsékleten felületileg oxidálódik és az oxidréteg sokszor levelesen lepattogzik. Ennek megakadá-

lyozása céljából eljárást dolgoztak ki üvegporból ráolvasztott védőréteg kialakítására a fémfelületen. Erre a célra kis hőmérsékleten olvadó alkáli-bárium-alumínium-foszfát üveget alkalmaznak a fémurán 668 C°-os alfa-béta átalakulásának elkerülése végett [127, 134].

A reaktortechnikai üvegek előállításának nehézségei, valamint egyes mechanikai tulajdonságaik miatt elterjedésük még nem általános. Ezen a téren sok kutatás folyik.

A nukleáris sugárzások felhasználása az üvegtechnológiában

A sugárzó izotópok üvegtechnológiai felhasználása már az izotópok elterjedésével egyidejűleg felkeltette az érdeklődést. Az elmúlt 15 esztendőben számos területen sikerrel alkalmaztak izotópokat és az ezekről megjelent közlemények nagy része általános áttekintést is nyújt az izotópoknak az üvegtechnológiában való felhasználásáról [140, 147, 161, 162, 167, 176, 177, 186].

A legelső kézenfekvő gondolat volt a régebben nehezen mérhető olvadékáramlások mennyiségi és minőségi vizsgálata. Számos kutató vizsgálta az áramlásokat oly módon, hogy ^{24}Na-tartalmú nátrium-karbonátot alkalmaztak a keverékben, a kivett mintákban pedig mérték a nátrium-izotóp aktivitását [141, 144, 150, 152, 159, 165, 178, 181, 182, 183, 184, 185, 190, 197, 199]. Ezzel az eljárással egyértelműen ki lehetett mutatni az olvadék teljes átfutási idejét valamely folyamatosan működő kádkemencénél. Sokkal nehezebb volt az áramlások minőségi mérése a mintavételi nehézségek miatt. A ^{24}Na rövid felezési ideje miatt viszonylag nagy aktivitások váltak szükségessé a bekeverésnél, ami az eljárásnál különleges sugárvédelmi intézkedések megtételét igényelte. Az áramlási vektorok tekintetében a vizsgálatok akkor voltak eredményesek, ha viszonylag rövid távra terjedtek ki, például a táblaüveg húzógépek előkamráinál és húzókamráinál. A vizsgálatokat azonban itt is pontatlanokká tette az egészségvédelmi szempontból szükséges viszonylag kicsiny induló aktivitási szint. Kádkemencék olvadékátfutási idejének vizsgálatára azonban az izotópos mérés elterjedőben van.

Vizsgálták továbbá a keverékkészítés és olvasztás homogenitási körülményeit ^{24}Na és ^{46}Sc tartalmú készítményekkel. Az olvasztásra vonatkozó vizsgálatok alkalmával [158, 171, 173] sikerült optimális és minimális olvasztási időtartamokat meghatározni. A keverék készítésénél a jelzett atomok alkalmazása [142, 154, 170, 175] ugyancsak értékes felvilágosításokat nyújtott a keverőberendezések optimális üzemidő ütemezésére.

Az izotópos elven és sugárzó készítményekkel működő műszerek is elterjedőben vannak. A szintmérésre [191], a táblaüveg és üvegcső folyamatos, gyártás közben érintésmentesen végrehajtható vastagságmérésére [156, 163, 164, 198] és üvegselyem szálak folyamatos vastagságmérésére [172] ma már érdeklődésre számottartó eljárások ismeretesek. Izotópos elven működő érzé-

kelő elemek alkalmasak kádkemencék üzemének automatizálási elemeiként is [196].

Kevésbé voltak sikeresek gyakorlati szempontból azok a kísérletek, amelyeket nagy intenzitású gamma-sugárzás alkalmazásával végeztek az üvegtechnológiai folyamatok intenzívebbé tételére. Megkísérelték ugyanis a keveréknek [193] és magának az olvadéknak [143] besugárzását az olvasztási folyamatok gyorsítására, de mindeddig csak laboratóriumi szintű eredmények születtek. Ugyancsak nem jártak sikerrel gyakorlati méretekben a kész üvegtermékek gamma-besugárzási kísérletei irányított belső feszültségek gerjesztése céljából [192]. Az üvegszálak besugárzására végzett kísérletek is kevés eredménnyel jártak [194].

Elméleti szempontból viszont rendkívül eredményesek voltak azok a jelzett atomokkal végzett kutatások, amelyek az üvegfelületek csiszolási és polírozási folyamatának mechanizmusát tisztázták [például: 149].

Az üvegiparban alkalmazott öntött tűzálló kövek gamma-radiográfiai defektoszkópiai vizsgálatai azonban elterjedtek és gazdaságosabbaknak bizonyultak, mint a röntgenvizsgálatok vagy más, mechanikai vizsgálati eljárások [146, 157, 180].

Dekorációs célokra kilátásosnak bizonyult a gamma-besugárzáson kívül az üvegek elektronbombázása is, amellyel érdekes felületi színárnyalatokat sikerült előállítani [187, 188, 189]. Az elektronbombázással egyébként üvegfelületeket sikerült rendkívül alaposan megtisztítani.

A radioaktív indikációs technika sokat segített bonyolult üveganalitikai problémák megoldásánál. Már régebben ismeretes volt, hogy a káliumtartalmú üvegekben a mindig jelenlevő sugárzó kálium-izotóp alkalmas a kálium mennyiségi meghatározására. Ilyen sugáranalitikai eljárásokat az utóbbi időben nagymértékben pontosabbá tettek [148, 153, 179]. Nehézkes, hosszadalmas és viszonylag pontatlan volt a bór meghatározása boro-szilikát üvegekben. Neutronaktiválásos analízissel a bór mennyiségi meghatározására is kidolgoztak viszonylag gyors és pontos eljárásokat [145, 155, 160, 174]. Aktivációs analízissel sikerült továbbá az üvegben levő szennyező zárványok gyors felismerése is [166].

Az üvegek vegyi ellenállóképességének mérése is pontosabbá vált jelzett atomokkal való eljárás alkalmazásával [169]. Az izotópok alkalmazása végül lehetővé tette eddig mérhetetlen tulajdonságok megváltozásának mennyiségi követését, például az üvegfelületen gőzöléssel vagy más eljárással kialakított rendkívül vékony, szilárd filmrétegek vastagságának megmérését [151] vagy egyes ionok esetében az üveg belsejébe való diffundálóképességüknek meghatározását [168].

A radioaktív sugárzásokkal foglalkozó tudományos és technikai fejlődés előreláthatóan a jövőben is hatást gyakorol az üvegtechnikára, és újabb üvegtípusok egyre jobban terjednek majd el a nukleáris technikában.

IRODALOM

Üveg alkalmazása a nukleáris technikában

1. Anon.: Nucl. Engng. **2,** 333 (1957); Glass (GB) **36,** 74 (1959); Bastick, R. E.: J. Soc. Glass Techn. **42,** Nr. 205,70 (1958); Fischer, R.: Isotopentechnik **2,** 179, 360 (1962); Jahn, W.: Glaswelt **4,** Nr. 2, 38 (1960); Knapp O.: Energia és Atomtechn. **11,** 647 (1958); Építőanyag **15,** 260 (1963); Le Clerc, P.: Nucleus **1961,** 42; Malizzowski, A. V.: Glass Ind. **40,** 594 (1959); Robredo, J.: Verres et Refr. **18,** 308 (1964); Umblia, E.: Glastekn. Tidskr. **13,** Nr. 3, 67 (1958)

Üvegszál és üvegselyem alkalmazása

2. Harteck, P., Dondes, S.: Nucleonics **15,** Nr. 8, 94 (1957); Harteck, P., Dondes, S., Michener, J. W.: Proc. U. N. Conf. Peaceful Uses At. En. 2nd, Geneva **7,** 544 (1958); Am. Glass Rev. **78,** Nr. 5, 15 (1958); Anon.: J. Am. Med. Ass. **148,** 106 (1952); 2 971 095, 2 736 714. sz. USA szabadalom

Sugárzások hatása üvegekre. Színcentrumok képződése

3. Alers, P. B.: J. Opt. Soc. Am. **51,** 1251 (1961)
4. Asunnaa, S., Baak, T.: Phys. Chem. Glasses **3,** 46 (1962)
5. Barker, R. S. és munkatársai: **187,** 135 (1960); Nature **188,** 1181 (1960); Phys. Chem. Glasses **6,** 24 (1965); J. Am. Ceram. Soc. **44,** 552 (1961)
6. Baynton, R., Moore, S.: J. Soc. Glass Techn. **40,** 187 (1956)
7. Best, J. V. F.: A. E. R. E. Report. Harwell. Berks. 1953
8. Bishay A. M.: Phys. Chem. Glasses **2,** 169 (1961); Am. Ceram. Soc. Bull. **1962,** 351, J. Am. Ceram. Soc. **43,** 417 (1960); **45,** 389 (1962); Phys. Chem. Glasses **6,** 134 (1965)
9. Bjurganovszkaja, G. V., Orlov, N. F.: Optika i Szpektr. **12,** 151 (1962)
10. Blau, H. H.: Travaux du IV. Congr. Intern. du Verre. Paris. 1957. 336
11. Blau, H. H., Johnson, R.: Glass Ind. **30,** 393 (1949)
12. Bojadzsev, I.: Sztraity. Mat. **5.** 34 (1964)
13. Brehovszkij, Sz. M.: Atomnaja Energija **8,** 37 (1960); Sztyeklo i Keram. **15,** Nr. 1, 10 (1958)
14. Colp, J. L., Woodall, H. N.: U. S. Atom. Energ. Comm. SCR. **127,** 1959. 9pp. Cropper, W. H.: U. S. At. en. Comm. SCTM 140—159. **16,** 1959. 16pp.
15. Culler, V. E., Barney, W. H., Rexford, H. E.: Insulation **6,** Nr. 12, 98 (1960)
16. Davies, T. H.: Travaux du IV. Congr. Intern. du Verre Paris. 1957. 351
17. Danilov, V. P.: Optiko Mech. Pron. 1958, Nr. 2, 45
18. Barber, S. W., Forry, K. E., Degering, D. F.: J. Am. Ceram. Soc. **43,** 408 (1960)
19. Ernsberger, F. M., Mc. Gary, T. E.: Glastechn. Ber. **39,** 263 (1966)
20. Fanderlik, M.: Véda a Vizk. Sklarstvy **1958,** Nr. 4, 81
21. Ferguson, K. R.: Travaux du IV. Congr. Intern. du Verre. Paris 1957. 360
22. Golovanov, Ju. N. és munkatársai: Atomnaja Energija **15,** 130 (1963)
23. Gross, B.: Phys. Rev. **107,** 368 (1957); **110,** 337 (1958)
25. Jahn, W.: Beitr. Angew. Glasforschung. Stuttgart. **1959,** 304; Zeiss Mitt. **1,** 199 (1958)
26. Kadonaga, M.: Chem. and Chem. Ind. Japan. **15,** 100 (1962)
27. Kan Fu-Shi, Sun Chung-Ming: Kuei Suan Yen Hsueh Pao **2,** Nr. 2, 53 (1963)
28. Karapetjanc, G. O., Judin, D. M.: Fiz. Tverd. Tela **3,** 2827 (1961)
29. Kondo, S.: J. Phys. Soc. Japan. **13,** Nr. 2, 224 (1958)
30. Kreidl, N. J.: Glass Ind. **31,** 138 (1950); Atti Congr. Intern. Vetro. Venezia. 1953. 262; J. Am. Ceram. Soc. **38,** 423 (1955); Travaux du IV. Congr. Intern. du Verre. Paris 1957. 367 US At. E. Comm. NYO. 2382. 1959
31. Kügler, I.: Atomkern Energie **4,** 67 (1959)
32. Lee, S., Bray, P. J.: Phys. Chem. Glasses **3,** 37 (1962)
33. Liebrecht, K., Paymal, A.: Glass Intr. Techn. **8,** 609 (1964)
34. Levy, M.: J. Soc. Glass Techn. **40,** T. 462 (1956)
35. Levy, P. W.: J. Am. Ceram. Soc. **43,** 389 (1960)
36. Mayer, G., Guéron, J.: Glass Ind. **34,** 127; 158 (1953)
37. Mike, T. M., Steierman, B. L., Degering, E. F.: J. Am. Ceram. Soc. **43,** 405 (1960)
38. Mojszeev, V. V., Zsabrev, V. A.: Silic. Ind. **30,** 495 (1965)
39. Monk, E.: Nucleonics **10,** Nr. 11, 52 (1952)

40. MYLONAS, C., TRUELL, R., LEWY, P. W.: J. Appl. Phys. **29,** 864 (1958)
41. MYLONAS, C., TRUELL, R.: J. Appl. Phys. **29,** 1252 (1958)
42. NAKAI, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan. **38,** 1308 (1965); J. Chem. Soc. Japan. **68,** 1538 (1965)
43. OTLEY, R.: Glass Ind. **33,** 24 (1952)
44. PAYMAL, J., SAVOURET, B., LEIBRECHT, K.: Compt. Rend. **252,** 1939 (1961)
45. PAYMAL, J., SUSSE, C.: Compt. Rend. **253,** 1196 (1961)
46. PAYMAL, J., BONNAUD, M.: Silic. Ind. **27,** 17 (1962)
47. PAYMAL, J.: Verres et Réfr. **15,** 259; 341 (1961); **16,** 20; 100 (1962)
48. PRECTOR, T. M.: Phys. Rev. **112,** 1436 (1959)
49. RINDONE, G. E.: Travaux du IV. Congr. Intern. du Verre. Paris. 1957. 373
50. RONAYNE, M. A., GUARINE, J. P., HAMILL, W. H.: J. Am. Chem. Soc. **84,** 4230 (1962)
51. SCHULZ, H.; Glas. Em. Ker. T. **10,** 225 (1959).
52. SCHWABE, K., LÜDENBACH, J.: Chem. Techn. **17,** 42. (1965); SHELINE, R.: J. Chem. Phys. **19,** 1422 (1951)
53. SOGA, N., TASHIRE, M.: J. Ceram. Ass. Japan. **70,** 143 (1962)
54. STROUD, J. S.: J. Chem. Phys. **37,** 836 (1962)
55. SUGIURA, T., MURAKAMI, K., TANAKA, H.: J. Ceram. Ass. Japan. **70,** 28 (1962)
56. SUN, K. H., KREIDL, N. J.: Glass Ind. **33,** 511; 589; 651 (1952)
57. SUSSE, C., PAYMAL, J.: Compt. Rend. **253,** 792 (1961)
58. TASHIRO, M., SOGA, N., SAKKA, S.: J. Ceram Ass. Japan **68,** 169 (1960)
59. TRUELL, R., LE CLERC , J., LEVY, P. W.: J. Appl. Phys. **23,** 225 (1958)
60. TRUELL, R., MYLONAS, C.: U. S. Govt. Res. Rep. **35,** 446 (1961)
61. VARGIN, V. V., SZTEPANOV, Sz. A.: Dokl. Ak. Nauk SzSzSzR. **147,** 609 (1962); Zsurn. Prikl. Him. **37,** 1366. (1964)
62. YOKOTA, R.: Phys. Rev. **95,** 1145 (1954); **101,** 522 (1956)

Sugárzások ellen védő üvegek és üvegfalkonstrukciók

63. BONNAUD, N., LE CLERC, P.: Symp. Fusion du Verre. Bruxelles. 1958
64. FANDERLIK, M.; Véda a Vyzk. Skl. **1,** 9 (1956)
65. FERGUSON, K. R.: Nucleonics **10,** 46 (1952)
66. JAHN, W.: Atompraxis **6,** 82; 168 (1960); Glastechn. Ber. **35,** 479 (1962)
67. KREIDL, N. J., HENDLER, J. R.: J. Opt. Soc. Am. **47,** 73 (1957)
68. PFEIFFER, G.: Industriekurier, Düsseldorf. **14,** Nr. 86. (1961)
69. RICHARDSON, D. A.: Brit. J. Appl. Phys. **8,** 11 (1957)
70. SIGIURA, T., MURAKANI, K., TANAKI, H.: J. Ceram. Ass. Japan. **72,** 71 (1964)
71. TENTULESCU, R., NITU, N.: Ind. Usoara. **5,** 345 (1958)
72. TUSZYNSKI, W.: Szklo i Cer. **11,** 321 (1960)
73. WEINBERG, G. R.: US. Govt. Res. Rep. **34,** 34 (1960)
74. WHITCHER, N., TODD, R.: Radiology **1953,** 103
75. YAMANOTO, K., TSUCHIYA, M.: J. Appl. Phys. **33,** 3016 (1962)
76. Anon. Glass Ind. **34,** 453 (1953); Rev. Sci. Instr. **27,** 896. (1956); Atomics and Nucl. **7,** 248 (1956); Glass Digest. **38,** 55. (1959); Atomics and Nucl. **9,** 202 (1958)
77. 2 856 303, 3 004 679, 3 046 148, 3 126 295, 3 138 561, 3 149 234, 3 150 099, 3 173 850. sz. USA szabadalom; 764 575, 802 639. sz. angol szabadalom; 14 291/63. sz. japán szabadalom; 547 739. sz. belga szabadalom; 817 942, 951, 391, 1 023 862, 1 180 740. sz. NSZK szabadalom
78. 2 582 081, 2 660 532, 3 084 055. sz. USA szabadalom; 776 784. sz. angol szabadalom; 1 152 230, 1 311 166, 1 369 479. sz. francia szabadalom; 880 638, 115 242, 1 154 242. sz. NSZK szabadalom
79. 2 747 105. sz. USA szabadalom; 1 144 343. sz. francia szabadalom; 1 155 898. sz. NSZK szabadalom

Dozimeterüvegek és szcintillációs üvegek

80. BISHAY, A. M.: Phys. Chem. Glasses **2,** 33 (1961); J. Am. Ceram. Soc. **44,** 231 (1961)
81. BLAIR, G. E.: J. Am. Ceram. Soc. **43,** 1960. 426 (1960)
82. BELLINGER, L. M., THOMAS, G. E., GINTHER, R. G.: Rev. Sci. Instr. **30,** 1135 (1959)
83. FUKUDA, T.: Bull. Osaka Ind. Res. Inst. **12,** 61 (1961)
84. GATTI, G. és munkatársai: Rev. Sci. Instr. **32,** 949 (1961)
85. GINTHER, R. J., SCHULMAN, J. H.: Nucleonics **18,** 92 (1960)
86. GINTHER, R. J.: IRE Trans. Nucl. Sci. **7,** 28 (1960). Rep. NRL. Progr. **1960,** 40

87. HARDT, H. J.: Atompraxis. **9,** 1963. 45 (1963)
88. HEDDEN, W. A., KIRCHER, J. F., KING, B. W.: J. Am. Ceram. Soc. **43,** 413 (1960)
89. ISHIKAWA T. és munkatársai: Toshiba Rev. **14,** 1076 (1959)
90. KEIRIN—MARKUSZ. I. B. és munkatársai: Ref. Zs. **1964.** 2M 87
91. KOERBEL, C. J.: US. Govt. Res. Rep. **30,** 81 (1958)
92. KÜGLER, I.: Atomkernenenergie **4,** 105 (1959)
93. OTLEY, R., WEYL, A.: J. Appl. Phys. **23,** 499 (1952)
94. PATKÓ J.: Fiz. Szemle **12,** 235 (1962)
95. PAYMAL, J., BONNAUD, M., LE CLERC, O.: J. Am. Ceram. Soc. **43,** 430 (1960)
96. PYE, L. D. és munkatársai: J. Am. Ceram Soc. **44,** (1961)
97. SCHNEIDER, H., WÖLCKEN, K.: Atomkernenenergie **9,** 135 (1964)
98. SCHULMAN, J. H.: USAE Comm. Techn. Inf. Serv. Monogr. 1956. TID—8006, 17 p
99. STOOKEY, R.: Ind. Eng. Chem. **46,** 174 (1954)
100. TASHIRO, M., SAKKA, S., SOGA, N.: J. Ceram. Ass. Japan. **68,** 191 (1960)
101. VASZILEV, G. JA. és munkatársai: Dokl. A. N. SzSzSzR. **125,** 1219 (19??)
102. VOJTOVECKIJ, V. K., TOLMACSEVA, N. Sz.: Atomnaja Energ. **6,** 472; 321 (1959); **10,** 504 (1961)
103. YOKOTA, R., NAKAIMA, S., SAKAI, E.: Health Phys. **5,** 219 (1961)
104. 2691599, 2722519, 2745284, 3001880, 3020238, 3065345, 3089957, 3097172. sz. USA szabadalom; 1066527, 1160162, 1207967, 1327099, 1315720. sz. francia szabadalom; 612293. sz. belga szabadalom; 9880/57, 1659/60, 1124/62, 5024/62. sz. japán szabadalom
105. 2999819. sz. USA szabadalom
106. 3046400. sz. USA szabadalom; 1200404. sz. francia szabadalom
107. 2700109, 2770922, 3032428. sz. USA szabadalom
108. 23865/61. sz. japán szabadalom
109. 773857. sz. francia szabadalom; 966890. sz. NSZK szabadalom
108. 23865/61. sz. japán szabadalom
109. 773857 sz. francia szabadalom; 966890. sz. NSZK szabadalom

Radioaktív anyagokból üveg olvasztása. Izotóptemetés üveges állapotban

110. BANCROFT, A. R.: Canad. J. Chem. Engang. **38,** 19 (1960)
111. BANCROFT, A. R., WATSON, L. C., HOELKE, C. W.: At. En. Canada Ltd. AECL-1233. 1961. 42 p.
112. CHRISTENSON, C. W. és munkatársai: Ceram. Age **80,** Nr. 8, 31, 37 (1964)
113. DURHAN, R. W., BELL. D.: At. En. Can. Ltd. Chalk River Proj. Nr. 187. 1958. 10 p.
114. ELLIOT, M. N. és munkatársai: Ind. Chemist. **37,** 368 (1961)
115. ELLIOT, M. N., GROVER, J. R., HARWICK, W. H.: Treatment and storage of high level radioactive wastes. Wien. 1963. 381—395. Discussion: 396.
116. GLOYNA, E. F., STODDARD, S. D., CHRISTENSON, C. W.: Ceram. Age **80,**, Nr. 6. 63 Nr. 7. 24 (1964)
117. GROVER, J. R., HARDWICK, W. H.: Atom (GB) **1961,** Nr. 56, 18
118. JOHNSON, K. D. B.: New Scientist **23,** 632 (1964)
119. KRAUSE, H.: Chem. Ing. Techn. **35,** 108 (1963)
120. WATSON, L. C.: Glass Ind. **41,** 264; 292 (1960)
121. ZIMAKOV, P. V., KULICSENKO, V. V.: C. A. **61,** 436 (1964)
122. Anon.: VDI Nachr. **15,** Nr. 30, 4 (1961); Brit. Chem. Engng. **8,** 701 (1963); Chem. Proc Engng. **44,** 443 (1963)
123. 1 353 764; 1 366 372; 1 407 650. sz. francia szabadalom
124. 2 928 780 sz. USA szabadalom; 1 037 607. sz. NSZK szabadalom

Sugárzó anyagokat tartalmazó üvegek olvasztása. Fűtőanyagelemek üvegből. Üveges állapotú izotópkészítmények. Üvegek természetes radioaktivitása

125. DROST, H., PUPKE, H.: Exp. Techn. Phys. **7,** 20 (1959)
126. GEBAUER, H.: Kerntechnik **1960,** 121
127. HAZELBY, D., RAWSON, H.: J. Soc. Glass Techn. **42,** T. 248 (1958)
128. HEYNES, M. S. R., RAWSON, H.: Phys. Chem. Glasses **1,** 1 (1961)
129. JOCHMANN, F.: Glas Em. Ker. T. **9,** 166 (1958)
130. JONES, L. V. és munkatársai: Am. Ceram. Soc. Bull. **43,** 131 (1964)
131. LOCKWOOD, P. A.: US. At. En. Con. TID—7622—74—85. 1962
132. VERNUN, G., SCHONEBERG, D.: Isotopentechnik **2,** 20 (1962)

133. WIRKUS, C. D., WILDER, D. R.: J. Nucl. Mat. **5,** 140 (1962)
134. 1 010 660. sz. NSZK szabadalom
135. 1 220 086, 1 353 764. sz. francia szabadalom; 2 928 780. sz. USA szabadalom
136. 1 186 540. sz. francia szabadalom; 1 033 807, 1 193 211. sz. NSZK szabadalom
137. 3 114 716, 3 124 538. sz. USA szabadalom
138. 2 859 163. sz. USA szabadalom
139. 793 866. sz. angol szabadalom; 807 002. sz. NSZK szabadalom

Radioaktivitás és radioizotópok felhasználása az üvegtechnológiában.

140. BOLDENAU, N.: Ind. Usoara **11,** 590 (1964)
141. BISHOP, L.: Glass Ind. **37,** 71; 142 (1956)
142. BREKHOVSKI, Sz. M.: Sztyeklo i ker. **19,** 452 (1961)
143. BREHOVSZKIJ, Sz. M., GRINSTEIN, Ju. L.: Sztyeklo i Ker. **20,** Nr. 4, 9 (1963)
144. BRUECKMANN, A., TUSCZINSKI, W.: Nukleonika **7,** 109 (1962)
145. CHIRITA, C.: Ind. Usoara **9,** 423 (1962)
146. COX, S. F., LAING, K. M.: Glass Ind. **35,** 183; 222 (1954)
147. DESCAMPS, C.: Verres et Refr. **18,** 467 (1964)
148. DUBROVSKIJ, U. A., DUBROVSZKAJA, T. Sz., SKARLINSZKIJ, O. F.: Sztyeklo i Ker. **19,** Nr. 9, 11 (1962)
149. DUBROVSZKIJ, V. A., DUBROVSZKAJA, T. Sz.: Sztyeklo i Ker. **16,** Nr. 7, 30 (1959)
150. FISCHER, R.: Silikattechnik **11,** 559 (1960)
151. HOUGEN, A. O.: J. Soc. Glass Techn. **43,** 35 N. (1959)
152. JAHN, W.: Glastechn. Ber. **32,** 103 (1959)
153. KASWANT, N.: Tonind. Ztg. **83,** 78 (1959)
154. KRASZNOVSZKIJ, O. V.: Refer. Zsurn. **1963,** 4. M. 115
155. KUSAKA, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan. **31,** 819 (1958)
156. LANGEL, H. Silicates Ind. **30,** 143 (1965)
157. LEVINTOVICS, E. V. és munkatársai: Zav. Labor. **30,** 501 (1964)
158. LINDROTH, N.: J. Am. Ceram. Soc. **32,** 198 (1949)
159. LOKAY, J. D.: Glass Ind. **46,** 258 (1965)
160. METZNER, N.: Glastechn. Ber. **31.** 257 (1958)
161. MONTENS, R.: Fortschritte der ang. Radioisotopie und Grenzgebiete. II. Heidelberg. 1957. 21. f.
162. MUTH, K.: Glastechn. Ber. **27,** 248 (1954)
163. NIKOTIN, O. P., LESCSINSZKIJ, D. A.: Sztyeklo i Ker. **16,** Nr. 7, 35 (1959)
164. O'RILEY, L., BIRCHALL, J., TOLMIE, R.: J. Canad. Ceram. Soc. **31,** 145 (1962).
165. PEYCHÈS, I.: Silicates Ind. **17,** 241 (1952)
166. PLUMAT, E.: Glastechn. Ber. **32,** 1959. Ref
167. PUTMAN, J. L.: J. Soc. Glass Techn. **42,** Nr. 205, T 55 (1958)
168. RÁLKOVÁ, J.: Silikáty **6,** 258 (1962)
169. ROGOZSIN, Ju. V.: Trudy Inszt. Sztyekla **1965,** Nr. 36, 39
170. ROWE, G. W., GOLDEN, J.: Sci. Lubric. **13,** Nr. 4, 18 (1961)
171. SACHA, J.: Sklár a Ker. **1960,** 155
172. SAPIRO, M. M., KAPUSZTKIN, M. V.: Ref. Zs. **1964,** 2M 113
173. SCHLEIFER, P.: Szklo i Cer **1963,** 183
174. SEGATTO, P. R.: J. Am. Ceram. Soc. **43,** 278 (1960)
175. SELJUBSZKIJ, M. N., KARCSMAR, N. N.: Sztyeklo i Ker. **15,** Nr. 4, 16 (1958)
176. SINHA, B. C.: Chem. Age India **10,** 515 (1959)
177. SZABÓ, A., BORUZI, L.: Ind. Usoara **1960,** 440
178. SZMIRNOV, Je. I.: Sztyeklo i Ker. **17,** Nr. 12. 12 (1960)
179. THÜMMEL, H. W.: Isotopentechnik **2,** 140 (1962)
180. TOMODA, I., TERADA, Y., KOSHIISI, R.: J. Ceram. Ass. Japan **65,** 240 (1957)
181. TUSZYNSZKI, W.: Szklo i Cer. **1963,** 261
182. TUSZYNSZKI, W.: Szklo i Cer. **1964,** 260
183. TUSZYNSZKI, W.: Szklo i Cer. **1964,** 202
184. TUSZYNSZKI, W.: Szklo i Cer. **1963,** 100
185. UNGER, L.: Glastechn. Ber. **33,** 416 (1960)
186. VOLDÁN, J.: Sklár a Ker. **7,** 170 (1957)
187. Anon.: Glass Ind. **33,** 652; 674 (1952). Glast. Ber. **38,** 372 (1965)
188. SASSAKURA, H., TAKEUCHI, N.: Jap. J. Appl. Phys. **3,** 160 (1964)
189. 1 202 520. sz. francia szabadalom; 2 746 193. sz. USA szabadalom

190. Anon.: Silikattechnik **8,** 393 (1957)
191. Anon.: Atompraxis **5,** 62 (1959)
192. 1 253 955; 1 253 956. sz. francia szabadalom
193. 3 001 880. sz. USA szabadalom
194. 1 389 698 sz. francia szabadalom
195. 670 241; 670 387. sz. angol szabadalom; 3 022 435. sz. USA szabadalom
196. Beszpalov, K. M. és munkatársai: Ref. Zs. **1962, 1,** I, 135
197. Weglowski, A., Ksiazek, P.: Szklo i Cer. **1966**, 197
198. Bray. J.: Silicates Industr. **30,** 639 (1965)
199. Mitrali, L. és munkatársai: Sztroity. Mat. i Szilik. Prom. **7,** 29 (1966)
200. Iay, K. E. B.: Mécanic **27,** 65 (1966)

Kémiai Közlemények 28. kötet 1967. p. 107—119

A REAKCIÓKINETIKAI KUTATÁS NEMZETKÖZI ÉS HAZAI HELYZETÉRŐL

FEJES PÁL, a kémiai tudományok doktora

(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Érkezett 1967. január 14-én

Ha röviden számot kellene adni a fizikai—kémiai tárgyú kutatások legfőbb jellegzetességéről századunkban, talán nem túlzás azt állítani, hogy amíg a század első felét a termodinamika jegyében végzett kutatások jellemezték, addig a század második fele vitathatatlanul a kinetikai kutatásoké. Ebben az „erőeltolódásban" döntően az apparatív lehetőségek hallatlan arányú megnövekedése játszotta a vezető szerepet, de nem lebecsülendő az a hozzájárulás sem, amit a kvantumkémiában az elmúlt évtizedekben elért fejlődés, valamint az elektronikus számológépek megjelenése jelent. Utóbbiak révén olyan feladatok megoldására is eredményesen vállalkozhatunk napjainkban, amelyek analitikus módszerekkel elvileg nem közelíthetők meg, numerikus eljárások pedig, a számítások körülményessége miatt, eddig nem jöhettek szóba.

A kinetikának — mint nagy jelentőségű és az előbbi értelemben „új" tudományterületnek — növekvő jelentősége olyan felmérést tesz indokolttá, amelyből ki kell hogy tűnjék, milyen részt vállaltak hazánkban a kinetika területén dolgozó tudósaink ebből a fejlődésből.

1. Gázkinetika

1.1. A kutatómunka nemzetközi helyzetének értékelése

1.1.1. Elméleti tárgyú kutatások

Az elmúlt 15—20 évben az elméleti tárgyú kutatások főirányát az átmeneti állapot elméletének egyre nagyobb arányú elterjedése határozta meg. Miután a felvetett kérdések (a preexponenciális tényező felbontása, az átmeneti komplex mibenléte stb.) tisztázását a legegyszerűbb kémiai reakciók, az elemi gázreakciók vizsgálatától lehetett várni, a kutatómunka elsősorban ezekre összpontosult. Emiatt az utóbbi időben viszonylag kevesebb figyelmet fordítottak a komplex kémiai rendszerek elméleti kutatására. Az itt elért eredmények főként a Rice—Herzfeld mechanizmus alkalmazásával és továbbfejlesztésével kapcsolatosak.

Általános az a felismerés, hogy a gázkinetika elméletében további jelentős előrelépést elsősorban a kvantumkémia hozhat, és hogy amíg ezen a területen nem következik be fordulat, a kinetikában meg kell elégedni azokkal a szerényebb eredményekkel, amit az átmeneti állapot elmélete nyújtani képes.

1.1.2. Kísérleti és módszertani kutatások

Az elméleti reakciók (így különösen az elemi gyökreakciók) vizsgálatának ugrásszerű fellendülése szoros kapcsolatban van a modern mikroanalitikai módszerekkel (mint pl. az alacsony hőmérsékletű desztilláción alapuló elválasztások, gázkromatográfia, tömegspekrometria, spektroszkópia stb.) kifejlődésével és széles körű elterjedésével.

Bizonyos új kísérleti eljárások (mint pl. elektronspin rezonancia, magmágneses rezonancia, villanó fotolízis és torlóhullám-technika) módot adtak atomok és gyökök vizsgálatára, a gerjesztett állapot tanulmányozására és nem utolsósorban lehetővé tették gyors reakciók kísérleti nyomonkövetését.

A kompetitív reakciók módszere jelentősen növelte az elemi reakciók sebességi állandóinak meghatározási pontosságát.

Az egyre jobban tért hódító nyomjelzéses technika a reakciómechanizmusok és az átmeneti állapottal kapcsolatos kérdések kutatásának nélkülözhetetlen eszközévé vált.

Az egyszerű kinetikai rendszerekkel kapcsolatban behatóan vizsgálták az unimolekulás termikus bomlásokat és izomerizációs reakciókat, valamint a fénysugárzás által indukált unimolekulás bomlásokat és átrendeződéseket.

A kémiai kinetika egyik új, fontos területe az ionok és molekulák között végbemenő folyamatok (elektromos kisülések, radiolízis stb.) kutatása.

Az összetett kinetikai rendszerekkel kapcsolatban említésre érdemesek azok az eredmények, amelyeket az utóbbi időben a termikus bomlások, komplex fotokémiai átalakulások, a sugárkémia és az oxidációs reakciók vizsgálata területén értek el.

1. 2. A kutatómunka hazai helyzetének értékelése

1.2.1. Elméleti tárgyú kutatások

A hazai elméleti jellegű kutatások súlypontját a komplex kémiai rendszerek kinetikai analízise (gyökstabilizáció elve [1], négylépcsős mechanizmus [2], lánckatalízis és inhibíció [3]), a reakciósebességet meghatározó alapvető tényezők (kötéserősség és aktiválási energia számítása [4], szabad gyökök reaktivitása [5], az átmeneti komplex szerkezete és összefüggése az Arrhenius-paraméterekkel [6] stb.) vizsgálata, valamint az irreverzibilis termodinamika és reakciókinetika kapcsolatának felderítése képezte.

1.2.2. Kísérleti és módszertani kutatások

Kísérleti vizsgálatok a gázkinetika alábbi négy területén folytak, illetve folynak:

1. Termikus bomlások kinetikai vizsgálata (aldehidek [7], éterek, alkilnitritek [8], sav-halogenidek [9], szénhidrogének) mechanizmus felderítés és kötéserősségek kinetikai módszerrel történő meghatározása céljából. Az aldehidek, éterek és nitritek termikus bomlásánál adalékgázok (NO, propilén stb.) inhibíciós, ill. katalitikus hatását és a befolyásolás mechanizmusát is megvizsgálták.
2. Halogén addíciós reakciók vizsgálata inhibíciós és katalitikus effektusok felderítése céljából [10].
3. Fotolitikus reakciók vizsgálata részben mechanizmus kutatással, részben pedig szabad gyökreakciók vizsgálatára alkalmas gyökforrás tanulmányozásával kapcsolatos.
4. Telített és telítetlen szénhidrogének oxidációs reakcióinak vizsgálata kinetikai, illetőleg bizonyos ipari problémák megoldása céljából [11].
5. Szabad gyökreakciók vizsgálata [12].
6. Az előkészületben levő, ill. már megkezdett új kutatások között szerepel a szénhidrogének termikus, fotolitikus és radiációs kémiai vizsgálata, továbbá észterek és ketonok fotolitikus és termikus, unimolekulás átalakulásainak vizsgálata.

Az előbbi területeken nemzetközi viszonylatban is jelentős eredményeket sikerült elérni.

A fenti felsorolásból megállapítható, hogy a hazai gázkinetikai kutatások nagy részben komplex kinetikai rendszerekkel kapcsolatosak. A kutatások eredményessége fokozható lenne, ha a nemzetközi téren tapasztalható fejlődéshez hasonlóan mindinkább előtérbe kerülne az elemi reakciók vizsgálata. Ilyen törekvések az új kutatási területek kiválasztásánál már megnyilvánulnak (lásd fentebb).

2. Oldatkinetika

2.1. A kutatómunka nemzetközi helyzetének értékelése

Az oldatkinetika rendkívül szerteágazó területén meglehetősen nehéz egységes osztályozási szempontokat kialakítani. A kutatómunka nemzetközi helyzetét legcélszerűbben az oldatkinetika többé-kevésbé egységesnek mondható alábbi részterületein kísérelhetjük meg felmérni:

a) A sav—bázis reakciók és a katalízis kutatásának középpontjában a protonátvitel elemi lépéseinek megállapítása, a sav—bázis katalízis interpretálása és a Hammet-függvény kinetikai alkalmazása áll. Az ennek során felmerült kutatási igények kielégítésére alkalmas kísérleti módszereket (áramlásos

technika, relaxációs módszer, villanófotolízis stb.) fejlesztettek ki, amelyek az igen gyors ionreakciók ($t_{\frac{1}{2}} \geq 10^{-9}$ s) tanulmányozását is lehetővé teszik.

b) Az oldatfázisban lejátszódó redoxireakciók vizsgálatának központi problémája: az elektronátcsúszás mechanizmusának felderítése. Ennek érdekében számos elektronkicserélődési és izotópkicserélődési reakciót, valamint pillanatszerűen lejátszódó redoxireakciót vizsgáltak meg.

c) A szabad gyökök reakcióinak tanulmányozása további lényeges területe az oldatkinetikának. Ezen belül jelentős új kutatási ág a sugárhatáskémia, amely az utóbbi időben számos értékes tudományos információt szolgáltatott az oldatfázisban jelenlevő gyökök viselkedésével kapcsolatban.

d) A komplexképződési reakciók kinetikájának kutatása új színt jelent az oldatkinetika területén. A koordinációs kémia még ma is túlnyomórészt az egyensúly problémakörének vizsgálatával foglalkozik, de már most felismerhető az a törekvés, hogy a gyors reakciók tanulmányozására kifejlesztett módszerekkel kíséreljék meg felderíteni a komplexképződés elemi lépéseit.

e) Az oldatkinetika alapvető kérdése az oldószer szerepének, tehát az oldószerhatásnak a tisztázása. A problémakör megközelítésének egy újszerű módja az izotópkicserélődés tanulmányozása. Egy másik lehetőség: a hidrogén-izotóp-effektus vizsgálata, mivel a kinetikus izotóp-effektus nemcsak a primer izotóphatásra, hanem az oldószerhatásra is felvilágosítással szolgál.

Ez a felmérés nem terjed ki az oldatfázisú polimerizáció területén tapasztalható nemzetközi fejlődés értékelésére, mivel a polimerkémia területével külön felmérés foglalkozik. Itt sem szükségtelen azonban annak hangsúlyozása, hogy az oldatfázisú gyökös reakciók és a szilárd fázisú láncreakciók területén elért eredmények általános kinetikai jelentőségűek.

2.2. A kutatómunka hazai helyzetének értékelése

Nagy általánosságban megállapítható, hogy az oldatkinetika területén a hazai kutatás hagyományos módszerekkel folyik. Az apparatív lemaradás ez ideig nem tette lehetővé gyors oldatfázisú reakciók tanulmányozását. Klasszikus metodikával viszont elég változatos kutatás folyt itthon is.

Az oxidációs—redukciós reakciók területén megemlítendők a hidrogénezés mechanizmusának felderítésére (oldatfázisú hidrogénezés vizsgálata elektrokémiai módszerekkel [13]), a molekuláris hidrogén aktiválására szervetlen komplexekkel [14], a kromátionoknak komplexképzők jelenlétében való redukciójára [15], valamint a peroxivegyületek reakcióinak vizsgálatára irányuló munkák (a hidrogén-peroxid vas(III)-EDTE-vel katalizált bomlása [16], a hidrogén-peroxid és tio-cianát között lejátszódó reakció vizsgálata [17], a Caro-féle sav cérium(IV)-ionokkal katalizált bomlása [18]). Emellett több olyan redoxifolyamat vizsgálatára is sor került, amelyek révén speciális analitikai problémák megoldása vált lehetővé [19].

A sugárhatáskémia területén az elektronspin-rezonancia módszer elterjedése örvendetes fejlődést hozott [20], mindamellett az oldatfázisú reakciók kutatásában ma még a hagyományos módszerek dominálnak. Ezzel kapcsolatban érdemes megemlíteni azokat az eredményeket, amelyeket a peroxivegyületek körében fellépő indukciós reakciók [21], valamint az autooxidációs folyamatok módszeres vizsgálata hozott [22].

Az egyensúlyi vizsgálatokon túl, a kinetikai módszerek alkalmazása érdekes felvilágosításokat hozott a partnerek reakciókészségének komplexképzéssel történő befolyásolására vonatkozólag [23].

Az oldószerhatás kutatásában szép eredménnyel járt a jódkicserélődési reakciók tanulmányozása [24].

Végül meg kell említenünk azokat a nemzetközi viszonylatban is jelentős eredményeket, amelyeket a nehézfémkarbonilok által katalizált ún. oxoreakciók kutatásában értek el az elmúlt évek folyamán [25].

Az oldatkinetika területén számos nemzetközi felkészültségű kutató tevékenykedik. Elsősorban nem személyi feltételeken múlik, hogy ez a kutatási terület (elsősorban a vidéki kutatóhelyeken), nemcsak a gyorsreakciók vizsgálatára alkalmas költséges berendezések, hanem a kisebb anyagi ráfordítással beszerezhető kutatási eszközök hiánya miatt is, annak a veszélynek van kitéve, hogy egyre inkább egysíkúvá válik. Nincs megoldva az oldatkinetika területén dolgozó kutatók szervezeti összefogása sem. Az oldatkinetikán és a sugárhatáskémián belüli jobb koordináció érdekében is meggondolandó lenne egy ezt a célt szolgáló munkabizottság mielőbbi létrehozása.

3. Szilárdfázisú reakciók kinetikája

3.1. A kutatómunka nemzetközi helyzetének ismertetése

Jóllehet a szilárdfázisú reakciók vizsgálata a kinetika fiatal területe, a hibahelyek mibenlétével, a kristályhibák és az elektromos vezetőképesség kapcsolatával stb. foglalkozó kutatások Wagner, Schottky, Frenkel úttörő munkássága révén ma már klasszikusnak számítanak. A kísérletek egy része — modernebb eszközökkel — változatlanul a szilárd anyagok hibahely-szerkezetének és a hibák sajátságainak vizsgálatával foglalkozik, mivel ezek ismerete alapvetően fontos a szilárd anyagok reakcióképességének értelmezésében. Kiterjedt kutatások folynak az ionok diffúziójának tanulmányozása terén, elsősorban a nyomjelzéses technika alkalmazásával. A kinetikai vizsgálatok célja sok tekintetben még ma is az, hogy értelmezzék, illetőleg kísérletileg igazolják a különféle modellelképzelések alapján levezetett kinetikai törvényeket. Az eddigiekhez képest új színt jelent, hogy az eredményeket a szilárd anyag legfontosabb fizikai jellemzőivel (optikai, elektromos stb.) igyekeznek összekapcsolni, illetőleg értelmezésüknél messzemenően támaszkodnak az anyagok geometriai szerkezetére és elektromos tulajdonságaira.

3.2. A kutatómunka hazai helyzetének értékelése

Szilárdfázisú reakciók vizsgálatával hazánkban három kutatóhely foglalkozik. Említést érdemelnek a spinellképződés mechanizmusának, valamint a különböző gázok szilárd anyagok bomlására, illetőleg a spinellképződés sebességére gyakorolt hatásának tisztázására irányuló kutatások [26].

Kiemelkedők a katalizált szilárdfázisú reakciók vizsgálatának területén elért eredmények is. Kinetikai mérések segítségével sikerült igazolni pl. az ammónium-perklorát katalizált bomlásának, illetőleg robbanáshoz vezető bomlási reakciójának valószínű mechanizmusát [27].

Kiterjedt vizsgálatok folytak a klór-oxisav-sók termikus stabilitásának megállapítására [28].

Végezetül meg kell említeni, hogy a szervetlen és szerves vegyületek stabilitási viszonyainak jobb megértéséhez jelentős mértékben járultak hozzá a hazai derivatográfiás vizsgálatok is.

Fenti témák nemzetközi kapcsolata jónak mondható.

4. A katalitikus reakciók kinetikája

4.1. A katalíziskutatás nemzetközi helyzetének felmérése

A katalíziskutatást forradalmasító, új elméleti eredmények az utóbbi időben nem születtek. A szovjet és a német katalízis-iskolának az a felismerése, hogy a fémek elméletének jelenlegi fogyatékosságai gátolják, a félvezetők elméletében az utóbbi időben elért jelentős előrehaladás pedig serkenti a kapcsolt tudományágak fejlődését is, azt eredményezte, hogy a katalíziskutatás súlypontja a fémekről a félvezetők és szigetelők katalitikus sajátságainak vizsgálata irányában tolódott el.

Úgy tűnik, hogy a katalitikus reakciók sebességének kinetikai formulázása terén a fejlődés — a tömörségre törekvő új formalisztikus próbálkozásokat leszámítva — átmenetileg holtpontra jutott. A kinetikai görbék és az azokat leíró összefüggések jellegtelensége miatt az ún. „tiszta" kinetikai körülmények között megvalósított vizsgálatok sem váltották be a hozzájuk fűzött reményeket. Különösen komplex kinetikai rendszereknél egyre inkább tért hódít az a felismerés, hogy a kinetikai vizsgálatok eredményeit más módszerekkel kapott adatokkal egészítsék ki, illetőleg vessék egybe, s ha erre mód van, egyre erőteljesebben támaszkodjanak nem „kinetikai körülmények" között végzett, a folyamat kemizmusáról tájékoztató módszerek eredményeire.

A katalízis új módszertanának élvonalába tartoznak a szorbeált anyag mennyiségének és minőségének katalízisközbeni meghatározására irányuló munkák, továbbá a tranzienciák és az időben gyorsan végbemenő folyamatok vizsgálata. Jellemző a nagyműszerek fokozódó térhódítása.

A félvezető-elméletben elért eredmények hatására az utóbbi időben újból növekszik a katalizátorok elektromos és mágneses sajátságaival foglalkozó publikációk száma is.

4.2. A katalíziskutatás hazai helyzete

A célszerűségi szempontok amellett szólnak, hogy a hazai katalíziskutatást a katalizátor minősége alapján kíséreljük meg valamiféle rendszerbe foglalni.

4.2.1. Fémkatalízis

A fémkatalizátorok jelenlétében lejátszódó dehidrogénezésnél sikerült kimutatni a hidrogénmolekulák lépcsőzetes leválásának lehetőségét ciklikus szénhidrogénekről [29, 30, 31]. Ugyancsak a lépcsőzetes dehidrogénezés szerepe kerül előtérbe a nyílt szénhidrogének fémkatalizátorokon lejátszódó aromatizálásánál, az ún. dehidrociklizálási folyamatnál is [32, 33].

A fémeken, mint katalizátorokon lejátszódó kémiai folyamatok mechanizmusának vizsgálata részben izotópos nyomjelző módszer segítségével, részben kinetikai módszerekkel történik. Ez utóbbi esetben sikerült eltérni a hagyományos Langmuir—Hinshelwood típusú egyenletektől [34, 35, 36]. A kifejlesztett kinetikai egyenletrendszer alkalmazása lehetőséget adott a katalitikus reakció közben lejátszódó adszorpciót jellemző bizonyos értékek meghatározására [37, 38].

Említésre méltóak a katalizátor—szubsztrátum rendszer kötésviszonyának felderítésére irányuló kutatások [39, 40].

A fémkatalizátorokon folyó vizsgálatokban az eddigi reakciók mellett fokozatosan előtérbe kerül a gázfázisú hidrogénezés, izotópcsere és néhány unimolekulás bomlási reakció tanulmányozása különböző fémeken. E vizsgálatok célja a fém térfogati tulajdonságai és a katalitikus aktivitás közötti kapcsolat elemzése [30].

Több mint egy évtized alatt gazdag tapasztalatot sikerült szerezni a folyadékfázisú redoxi- (főleg hidrogénezési) reakciók elektrokémiai vizsgálata területén. Az ún. elektrohidrogénezés módszere sok esetben lehetővé tette a szóba jövő elemi reakciólépések közül a sebességmeghatározó folyamat megállapítását, illetőleg általában olyan vizsgálatok elvégzését, amire a szokványos kísérleti módszerek elvi okokból alkalmatlanok [13].

Jelentősek azok a vizsgálatok, amelyek a hidrogénezés problémakörét a katalizátor oldaláról közelítik meg és a katalizátor fizikai tulajdonságainak céltudatos változtatásával igyekeznek biztosítani a legjobb hidrogénező hatásfokot [41].

Egy esetben tudomásunk van olyan katalitikus eljárásról (etilén oxidációja), amely lényegében megérett az ipari bevezetésre [42].

4.2.2. Félvezető katalízis

A hangyasav és a dinitrogén-oxid bomlási reakciójával kapcsolatban összehasonlították a katalizátorként felhasznált félvezető-oxidok elektromos sajátságait és katalitikus aktivitását. Az ennek során elért eredmények elméletileg is jelentősek [43].

Említést érdemelnek a spinellképződés során keletkező átmeneti aktív állapotok katalitikus és elektromos sajátságainak vizsgálata terén elért eredmények [44].

Két másik munka: az acetilén hidratációja acetonná [45], illetőleg a szénmonoxid konvertálása vízgőzzel szén-dioxiddá és hidrogénné elsősorban ipari szempontból tarthat számot érdeklődésre.

Ez utóbbi két esetben a félvezető-sajátságok és a katalitikus viselkedés összefüggését nem vizsgálták.

4.2.3. Hordozós katalizátorok

Egy témát leszámítva, amely kifejezetten a hordozóhatás alaposabb megismerését tűzte ki célul és abban a hordozó és a tulajdonképpeni katalizátor közötti elektromos kölcsönhatás kimutatásával említésre méltó eredményt tudott felmutatni [46], a többi itt ismertetendő munka véletlenszerűen került az összeállítás eme helyére.

A kén-dioxid oxidációjával kapcsolatos vizsgálatok révén sikerült tisztázni, hogy az inert hordozóra felvitt kálium-vanadát a kén-dioxid oxidációjakor nemcsak a felületén, hanem mint olvadék egész tömegében képes katalitikus hatást kifejteni [47].

Ipari szempontból jelentősek azok az eredmények, amelyeket a katalitikus metán- és földgázbontás területén, illetőleg a 2-metil-imidazol ipari előállításával sikerült az utóbbi időben elérni.

4.2.4. Felületi savkatalízis

Alumino-szilikátokon és alumínium-oxidon a szénhidrogének izomerizációs, polimerizációs, krakkolási és hidrogénátadási reakcióinak kinetikai vizsgálata számos új eredményt hozott [48], elősegítve a felületi savasság és katalitikus aktivitás közötti összefüggés pontosabb felderítését, ami — annak ellenére, hogy se szeri, se száma az erre irányuló próbálkozásoknak — világviszonylatban is még megoldásra váró feladat.

Kívánatosnak látszik, hogy a kutatások — a korszerű követelményeknek megfelelően — ESR és spektroszkópiai vizsgálatokkal egészüljenek ki az átmeneti állapotok pontosabb megismerése céljából. A feladat megoldása elméleti érdekessége mellett fontos eredményeket szolgáltat az erősen fejlődő hazai petrolkémiai ipar számára is.

Alumino-szilikátok mellett hasonló célra szilikofoszforsavat is felhasználtak hazánkban, elsősorban a propilén oligomerizációjához, illetőleg a kapott termék másodlagos izomerizációjához.

5. Fejlődési lehetőségek a jövőben

Örvendetesnek kell ítélni, hogy a Magyar Tudományos Akadémia egyik szerve, az MTA Katalízis Munkabizottsága, a lehetőségek keretei között összefogni igyekszik a hazánkban folyó katalíziskutatást és állandó fórumot biztosít a vitás kérdések tudományos szintű megtárgyalására.

Miután a Bizottság munkájában nemcsak akadémiai állású kutatók vesznek részt, hanem ipari kutatóintézeteink is képviseltetik magukat, végső soron nem lebecsülendő az a szerep, amit a Katalízis Munkabizottság az ipari érdeklődésre számot tartó hazai katalíziskutatás előbbrevitelében betölt.

Végül rá kell mutatni, hogy az ehhez szükséges jelentős anyagi eszközök és tárgyi előfeltételek hiányában a hazai kinetikai kutatásoktól nagyobb jelentőségű ipari eljárások kifejlesztését aligha lehet várni. Elsősorban a szénhidrogénkémia az a terület, ahol a kinetikai kutatásban elért eredmények a távolabbi jövőben ipari szempontból is érdeklődésre tarthatnak számot.

IRODALOM

1. Szabó, Z. G.: J. Chem. Soc, **1950,** 1356;
   Szabó, Z. G.: Magyar Kém. Folyóirat **57,** 363 (1951);
   Szabó, Z. G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **3,** 139 (1953);
   Szabó, Z. G.: Nature **170,** 246 (1952);
   Szabó, Z. G.: Magyar Kém. Folyóirat **68,** 216 (1962);
   Szabó, Z. G.: Österreichische Chemiker-Zeitung, **63,** 122 (1962)
2. Szabó, Z. G.: Magyar Kém. Folyóirat **56,** 109 (1950);
   Szabó, Z. G.: Acta Phys. et Chem. Szeged **3,** 20 (1950);
   Szabó Z. G.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **1,** 11 (1952);
   Huhn P.: Magyar Kém. Folyóirat **58,** 380 (1952);
   Szabó Z. G., Huhn P., Bergh Á.: Magyar Kém. Folyóirat **58,** 370 (1952);
   Huhn P., Tüdős F., Szabó Z. G.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **5,** 409 (1954);
   Szabó, Z. G.: Z. Elektrochem. **59,** 1038 (1955);
   Huhn, P., Bérces T.: Acta Phys. et Chem, Szeged **3,** 95 (1957);
   Bérces, T., Huhn, P.: Acta Phys. et Chem. Szeged **3,** 100 (1957);
   Huhn P.: Magyar Kém. Folyóirat **64,** 263 (1958);
   Huhn, P.: Z. Phys. Chem. N. F. **26,** 289 (1960);
   Szabó, Z. G.: Trans. Faraday Soc. **55,** 1127 (1959);
   Szabó, Z. G., Bérces, T., Huhn, P.: Trans. Faraday Soc. **55,** 1129 (1959)
   Szabó, Z. G., Huhn, P., Márta, F.: Trans. Faraday Soc. **55,** 1131 (1959);
   Huhn, P.: Acta Phys. et Chem. Szeged **8,** 123 (1962)
3. Szabó Z. G., Huhn P., Bergh Á.: Magyar Kém. Folyóirat, **61,** 137 (1955);
   Szabó, Z. G., Huhn, P., Bergh, Á.: Advances in Catalysis and Related Subjects, **9,**343 (1957);
   Huhn, P., Márta, F.: Acta Phys. et Chem. Szeged, **4,** 38 (1958);
   Márta, F., Huhn, P.: Acta Phys. et Chem. Szeged, **7,** 33 (1961)
4. Szabó, Z. G.: Z. Elektrochem. **61,** 1083 (1957);
   Szabó Z. G.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **10,** 51 (1958);
   Szabó, Z. G., Bérces T.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **13,** 255 (1960);

Szabó, Z. G., Bérces, T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **22,** 461 (1960);
Szabó, Z. G.: The Transition State. Special Publication of The Chemical Society, No. 16, pp. 113 (1962);
Szabó Z. G.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **19,** 291 (1963);
Bérces T., Szabó Z. G.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **19,** 303 (1963)
5. Förgeteg, S., Bérces, T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (közlés alatt);
Bérces, T., Förgeteg, S.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (közlés alatt)
6. Szabó, Z. G.: Z. phys. Chem. N. F. (közlés alatt);
Bérces, T., Szabó, G. Z.: Z. phys. Chem. N. F. (közlés alatt)
7. Szabó, Z. G., Márta, F.: J. Am. Chem. Soc. **83,** 768 (1961);
Márta F.: Magyar Kém. Folyóirat **67,** 216, 219 (1961);
Márta, F.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **31,** 415 (1962);
Szabó Z. G., Márta F.: Magyar Kém. Folyóirat, **67,** 233, 238 (1961);
Szabó, Z. G., Márta, F.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **32,** 69, 81 (1962);
Márta, F., Ács, G., Szabó, Z. G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., (közlés alatt)
8. Márta, F., Seres, L.: Proceedings of the Conference on Some Aspects of Physical Chemistry, Budapest. 1966. Vol. I. pp. 21;
Márta, F., Seres, L.: Berichte der Bunsenges. (közlés alatt);
Márta, F., Seres, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged **12,** 35, 47 (1966);
Márta, F., Seres, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged (közlés alatt)
9. Szabó, Z. G., Bérces, T.: MTA Kém., Tud. Oszt. Közl. **9,** 155 (1957);
Szabó, Z. G., Bérces, T.: Z. Phys. Chem. N. F. **12,** 168 (1957);
Szabó Z. G., Bérces T., Huhn P.: Magyar Kém. Folyóirat, **64,** 225 (1958);
Huhn, P. Bérces, T., Szabó, Z. G.: Z. phys. Chem. N. F. **23,** 70 (1960);
Szabó, Z. G., Király, D., Bárdi, I.: Z. phys. Chem. N. F. **27,** 127 (1961)
10. Bérces T.: Magyar Kém. Folyóirat **70,** 138 (1964);
Bérces, T., Szabó, Z. G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (közlés alatt)
Bérces, T., Szabó, Z. G.: Z. phys. Chem. N. F., (közlés alatt);
Huhn P.: Doktori értekezés, Szeged (1965)
11. Gál, D.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **8,** 23 (1955);
Gál D.: Magyar Kém. Folyóirat **61,** 198 (1955);
Szabó Z. G., Gál D.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **7,** 379, 387, 405, 419, 437, 447, 459, (1956);
Szabó, Z. G., Gál, D.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **10,** 387, 395 (1957): **11,** 205, 221, 239, 251, 263, (1957);
Gál D., Szabó Z. G.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **8,** 311, 317, 325 (1957);
Gál, D., Szabó, Z. G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **16,** 13, 21, 29, (1958);
Gál D., Galiba I., Szabó Z. G.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **8,** 335 (1957);
Gál, D., Galiba, I., Szabó, Z. G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **16,** 39 (1958);
Szabó, Z. G., Gál, D.: Combustion and Flame **1,** 404 (1957);
Szabó, Z. G.: Seventh Symposium on Combustion (Butterworths Sci. Publ., London) pp. 118 (1958);
Szabó, Z. G., Galiba, I., Gál, D.: Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. **42,** 339 (1964);
Szabó Z. G., Galiba I., Gál D.: Magyar Kém. Folyóirat, **71,** 45 (1965)
12. Bérces, T., Trotman-Dickenson, A. F.: J. Chem. Soc. **1961,** 348, 4281;
Porter, G., Szabó, G. Z., Towsen, M. G.: Proc. Roy. Soc. **A270,** 493 (1962)
13. Nagy F.: MTA Kémiai Tud. Oszt. Közl. **19,** 403 (1963);
Nagy, F., Móger, D., Pethő, A.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **25,** 99 (1960);
Nagy, F., Móger, D., Nyitrai, I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **25,** 177 (1960);
Nagy, F., Telcs, I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **25,** 193 (1960);
Nagy, F., Telcs, I., Horányi, Gy.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **37,** 295 (1963);
Nagy, F., Horányi, Gy.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **49,** 243 (1966)
14. Nagy F., Simándi L.: Magyar Kém. Folyóirat **68,** 310 (1962);
Nagy F., Simándi L.: Magyar Kém. Folyóirat **69,** 433 (1963);
Simándi, L., Nagy, F.: Proc. Symp. Coord. Chem., Akadémiai Kiadó, Bp. 1965. p. 83
Beck, M. T., Gimesi, I., Farkas, J.: Nature **197,** 73 (1963);
Beck M. T., Gimesi I.: Magyar Kém. Folyóirat **69,** 552 (1963)
15. Beck, M. T., Bárdi, I.: Acta Phys. Chem., Szeged **4,** 54 (1958);
Beck, M. T., Bárdi, I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **29,** 283 (1961);
Beck, M. T., Seres, I., Bárdi, I.: Proc. 7. ICCC Stockholm, 1962, 278
16. Beck, M. T., Görög, S., Kiss, Z.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **42,** 321 (1964)
17. Csányi, L. J., Horváth, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **34,** 1 (1962)
18. Csányi, L. J., Solymosi, F., Szücs, J.: Naturwiss. **46,** 335 (1959);
Csányi, L. J., Domonkos, L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **34,** 383 (1962)

19. Csányi, L. J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **26,** 29 (1961);
Beck, M. T., Gaizer, F.: Mikrochem. J. **9,** 316 (1965);
Görög, S., Beck, M. T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **29,** 291 (1961);
Beck, M. T.: Chem. Analyst **50,** 14 (1961);
Erdey, L., Páll, A., Svehla, G.: Proc. Anal. Chem. Conference I. 63, 1966;
Beck, M. T., Seres, I.: Chem. Analyst **50,** 48 (1961);
Laszkovszky J.: Magyar Kém. Folyóirat **71,** 99, 261, 265 (1965);
Légrádi L.: Magyar Kém. Folyóirat **72,** 336 (1966);
Légrádi L., Szabadka, Ö.: Magyar Kém. Folyóirat **71,** 499 (1965);
Légrádi L.: Magyar Kém. Folyóirat **69,** 120 (1963);
Légrádi L.: Magyar Kém. Folyóirat **70,** 267 (1964);
Bognár J., Sárosi Sz.: Magyar Kém. Folyóirat **69,** 317, 320 (1963);
Bognár F., Jellinek O.: Magyar Kémiai Folyóirat **68,** 49, 53 (1963);
Bognár F.: Magyar Kém. Folyóirat **66,** 331 (1960);
Bognár F., Jellinek O.: Magyar Kém. Folyóirat **67,** 73, 100, 103, 143, 147, 193, 198, 466 (1961);
Bognár, F.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **26,** 17 (1961)
20. Proc. of the 1st Tihany Symposium, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1964,
Proc. of the 2nd Tihany Symposium, Akadémiai Kiadó (előkészületben)
21. Csányi, L. J.: Faraday Soc., Discussion **29,** 146 (1960);
Csányi, L. J., Bátyai, J., Solymosi, F.: Z. anal. Chem. **195,** 9 (1963);
Csányi, L. J., Mucsi, L., Németh, K.: Acta Phys. Chim. Szeged **9,** 97 (1963)
Csányi, L. J., Bátyai, J., Solymosi, F.: Acta Phys. Chim. Szeged **9,** 106 (1963);
Csányi, L. J., Kaszai, S., Molnár, I.: Talanta **10,** 449 (1963);
Csányi, L. J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **38,** 1 (1963)
22. Boga E.: Doktori értekezés, Szeged, 1965;
Czipri É.: Diplomamunka, Szeged, 1966;
Budó É.: Diplomamunka, Szeged, 1966;
Matók M.: Doktori értekezés, Szeged 1966;
Csűrös, Z., Géczy, I., Morgós, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **29,** 99 (1961);
Csűrös, Z., Morgós, J., Losonczy, B.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **43,** 271 (1965);
Csűrös, Z., Morgós, J., Losonczy, B.: Acta Chim. Acad. Sci. **43,** 297 (1965)
23. Beck, M. T.: J. Inorg. Nucl. Chem. **15,** 250 (1960);
Beck, M. T., Kling, O.: Acta Chem. Scand. **15,** 543 (1961);
Beck, M. T., Görög, S.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **29,** 401 (1961);
Beck, M. T.: Acta Phys. et Chem. Szeged **8,** 62 (1962);
Beck, M. T.: Proc. Symp. Coord. Chem. p. 469 o. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965;
Beck, M. T.: Record of Chemical Progress **27,** 37 (1966);
Beck, M. T., Dózsa, L.: Proc. 9 ICCC, St. Moritz, 1965. p. 257 ;
Kőrös, E., Schulek, E., Pataki, L.: J. Inorg. Nucl. Chem. **15,** 188 (1960);
Kőrös, E., Schulek, E., Pataki, L., Ladányi, L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **26,** 187 (1961);
24. Kőrös, E., Schulek, E., Pataki, L.: Magyar Kém. Folyóirat **68,** 547, 549 (1962);
Kőrös, E., Pataki, L., Ladányi, L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **41,** 171 (1964);
Kőrös E., Orbán, M., Ladányi, L., Pataki, L.: Magyar Kém. Folyóirat **71,** 463 (1965);
Orbán M., Kőrös E., Ladányi L., Pataki L.: Magyar Kém. Folyóirat **71,** 546 (1965);
Kőrös, E., Ladányi, L., Orbán, M., Pataki, L.: Magyar Kém. Folyóirat **72,** 130 (1966);
Kőrös, E., Orbán, M., Ladányi, L., Buxbaum, T.: Magyar Kém. Folyóirat **72,** 260 (1966);
Kőrös E., Orbán M., Pécsi T.: Magyar Kém. Folyóirat **72,** 463 (1966);
Kőrös, E., Orbán, M., Pataki, L.: Magyar Kém. Folyóirat (megjelenés alatt)
25. Berty J., Markó L.: Magyar Kém. Lapja **7,** 353 (1952);
Berty J., Markó L.: Magyar Kémiai Folyóirat **64,** 73 (1958);
Berty J., Markó L., Kalló D.: Magyar Kém. Folyóirat **62,** 94 (1956);
Berty, J., Oltay, E., Markó, L.: Chem. Technik **9,** 283 (1957);
Freund, M., Markó, L., Laky, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **31,** 77 (1962);
Markó, L.: Himija i techn. topl. i maszel, **1960** (9), 12;
Markó L.: MÁFKI Közl. **2,** 228 (1961);
Markó, L.: Proc. Chem. Soc. 67 (1962);
Markó L.: Kandidátusi értekezés, Veszprém (1962);
Heil, B., Markó, L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (megjelenés alatt)
26. Solymosi F., Szabó Z.: Magyar Kém. Folyóirat **67,** 8 (1961);
Solymosi, F., Szabó, Z.: J. Chem. Soc. **1961,** 2745;

Szabó, Z., Solymosi, F., Batta, I.: 4th International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam 409 (1960);
Jáky, K., Batta, I., Solymosi, F., Szabó, Z.: 5th International Symposium on the Reactivity of Solids, Munich, 1964. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1965. p. 540
27. Solymosi F., Dobó K.: Magyar Kém. Folyóirat **72,** (1966);
Solymosi, F., Dobó, K.: 5th International Symposium, Munich, 1964. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1965. p. 467;
Solymosi F., Révész L.: Magyar Kém. Folyóirat, **67,** 459 (1961);
Solymosi, F., Révész, L.: Nature **192,** 64 (1961);
Solymosi F., Krix N.: Magyar Kém. Folyóirat **68,** 283 (1962);
Solymosi, F., Krix, N.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **34,** 241 (1962);
Solymosi F., Révész L.: Magyar Kém. Folyóirat, **68,** 255 (1962);
Solymosi, F., Révész, L.: Kinetika i Kataliz **4,** 88 (1963);
Solymosi F., Révész L.: Magyar Kém. Folyóirat **69,** 210 (1963);
Solymosi, F., Révész, L.: Z. anorg. Chem. **322,** 86 (1963);
Solymosi F., Krix N.: Magyar Kém. Folyóirat **68,** 454 (1962);
Solymosi, F., Krix, N.: Journal of Catalysis **1,** 468 (1962);
Solymosi F.: Magyar Kém. Folyóirat, **71,** 347 (1965);
Solymosi, F.: Combustion and Flame **9,** June 1965. p. 142;
Solymosi F., Ránics M.: Magyar Kém. Folyóirat, **71,** 556 (1965);
Solymosi, F., Ránics, M.: Combustion and Flame **10,** (1966) 405;
Solymosi, F., Fónagy, K.: IX. International Combustion Symposium, 1967. (megjelenés alatt)
28. Solymosi F.: Doktori értekezés, 1966.
29. Tétényi, P., Babernics, L., Thomson, S. J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung, **34,** 335 (1962)
30. Tétényi, P., Schächter, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (közlés alatt)
31. Magyar M.: Kandidátusi értekezés, Veszprém, 1965.
32. Paál, Z., Tétényi, P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (közlés alatt)
33. Paál Z., Tétényi P.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. (közlés alatt)
34. Tétényi, P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **22,** 247 (1960)
35. Schay, G., Tétényi, P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (közlés alatt)
36. Tétényi, P.: Kinetika i Kataliz (közlés alatt)
37. Tétényi, P., Király, J., Babernics, L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **29,** 35 (1961)
38. Tétényi, P., Babernics, L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **35,** 419 (1963)
39. Tétényi P., Schächter K., Babernics L.: Magyar Kém. Folyóirat **69,** 181 (1963)
40. Tétényi, P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **45,** 101 (1965)
41. Petró J.: Kandidátusi értekezés, Budapest, 1960.
42. Magyar M.: Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei **2,** 21 (1958);
Hartwig, I., Báthory, J.: Proc. Conf. Aspects Phys. Chem. Budapest, 1966;
Hartwig I., Báthory J.: MÁFKI Közlemények **8,** (1967) (megjelenés alatt);
Hartwig, I., Báthory, J.: Z. phys. Chem. neue Folge (megjelenés alatt);
Balogh A.: Doktori disszertáció, Veszprém, 1967. (megjelenés alatt);
Balogh A., Báthory J.: MÁFKI Közlemények **8,** (1967) (megjelenés alatt)
43. Szabó Z., Solymosi, F., Batta, I.: Magyar Kém. Folyóirat **66,** 278 (1960);
Szabó, Z., Solymosi, F., Batta, I.: Journal of Catalysis **1,** 103 (1962)
Szabó Z., Solymosi F., Batta I.: Magyar Kém. Folyóirat **68,** 399 (1962);
Szabó Z., Solymosi F., Batta, I.: Magyar Kém. Folyóirat **64,** 223 (1958);
Szabó Z., Solymosi F., Batta I.: MTA Kém. Oszt. Közl. **11,** 147 (1959);
Szabó Z., Solymosi F.: Magyar Kém. Folyóirat **66,** 462 (1960);
Szabó, Z., Solymosi, F.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **25,** 145 (1960) ;
Szabó Z., Solymosi F.: Magyar Kém. Folyóirat **66,** 469 (1960);
Szabó, Z., Solymosi, F.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **25,** 161 (1960)
44. Szabó Z., Solymosi F., Batta I.: Magyar Kém. Folyóirat **69,** 261 (1963);
Szabó, Z., Solymosi, F.: Kinetika i Kataliz *V*, 82 (1964);
Szabó, Z. Solymosi, F.: Z. anorg. Chem. **301,** 225 (1959);
Szabó, Z., Solymosi, F.: Z. Elektrochem. **63,** 1177 (1959);
Szabó, Z., Solymosi, F.: Magyar Kém. Folyóirat, **66,** 275 (1960)
45. Almásy G., Pallai I.: MÁFKI Közleményei **1,** (1959);
Almásy, G., Pallai, I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **24,** 383 (1960)
46. Szabó, Z., Solymosi F.: Magyar Kém. Folyóirat **66,** 289 (1960);
Szabó Z., Solymosi F., Egri L.: MTA Kém. Oszt. Közl. **18,** 447 (1962);
Szabó, Z., Solymosi, F.: II. Congrès International de Catalyse, Paris. 1627 (1960);
Szabó, Z., Batta, I., Solymosi, F.: Z. Phys. Chem. N. F. **17,** 125 (1958);

Szabó, Z., Solymosi, F., Batta, I.: Z. phys. Chem. N. F. **23,** 56 (1960);
Szabó Z., Solymosi F., Batta I.: Magyar Kém. Folyóirat **67,** 3 (1961);
47. Székely, Gy., Parlagh, Gy., Rácz, Gy., Traply, G.: Periodica Polytechnica **10,** 21 (1966);
Rácz Gy.: Egyetemi doktori értekezés, Budapest (1962);
Szigetvári G.: Egyetemi doktori értekezés, Budapest (1966);
48. Nagy F., Horányi Gy., Kalló, D.: Magyar Kém. Folyóirat **67,** 522 (1961);
Kalló D., Engelhardt J., Preszler, I.: Magyar Kém. Folyóirat **68,** 359 (1962);
Kalló D., Schay, G., Nagy, F., Horányi, Gy.: Magyar Kém. Folyóirat **68,** 381 (1962);
Kalló D., Schay, G.: Magyar Kém. Folyóirat **68,** 389 (1962);
Kalló, D., Schay, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **39,** 183 (1963);
Fejes, P., Kalló, D.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **39,** 213 (1963);
Fejes, P., Emmett, P. H.: J. of Catalysis **5,** (No 1.) 193 (1966)

AZ OSZTÁLY HÍREI

Az Osztály 1967. március 7-én tartott ülésén megtárgyalta azt az előterjesztést, amelynek tárgya a Nehézipari Minisztérium felügyelete alatt működő intézmények tevékenysége a kémiai tudományok fejlesztése terén, és amelyet a NIM megbízásából KORÁNYI GYÖRGY főosztályvezető terjesztett elő. A gondosan összeállított anyag jó áttekintést adott azokról a jelentékeny alapkutatásokról, amelyek a NIM felügyelete alá tartozó kutatóintézetekben és vállalati kutatóhelyeken folynak. A tájékoztató beszámolót számos kérdés és hozzászólás követte. A vita során több olyan elgondolás hangzott el, amely alkalmas lehet arra, hogy az Osztály rendszeres áttekintéshez jusson, illetve véleményt nyilváníthasson a NIM területén folyó alapkutatások tekintetében.

Az Osztály megbízta az Osztályvezetőséget, hogy a konkrét együttműködés megvalósításának lehetőségeit vizsgálja meg, és tegye meg a szervezett együttműködés kialakításához szükséges lépéseket.

*

Az Osztályvezetőség 1967. március 21-én ülést tartott. Jóváhagyólag tudomásul vette az Elektrokémiai Munkabizottság, az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság és az Élelmiszertudományi Munkabizottság megalakulását és munkatervét. Elhatározta egy Élelmiszerkémiai Kutató Csoport szervezését és a vonatkozó javaslatnak jóváhagyás végett az Elnökség elé terjesztését. Foglalkozott a Reakciókinetikai Kutató Csoport problémájával, ami annak folytán állt elő, hogy SZABÓ ZOLTÁN akadémikus, a kutatócsoport vezetője megválik szegedi munkahelyétől. Az 1967. március 7-i osztályhatározat végrehajtásaképpen felkérte GERECS ÁRPÁD akadémikust, hogy az Osztály és a NIM közötti szervezett kapcsolat kialakítására dolgozzon ki a közös tárgyalás alapját szolgáló konkrét javaslatokat.

*

A Radiokémiai Bizottság 1967. február 27-én tartotta alakuló ülését. A Bizottság létrehozását az Osztály Vezetősége javasolta és az Elnökség a javaslatot jóváhagyta.

A Bizottság elnöke:

SCHAY GÉZA akadémikus, igazgató (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete),

titkára:

FÖLDIÁK GÁBOR, a kémiai tudományok doktora, igazgatóhelyettes (MTA Izotóp Intézete),

tagjai:

DOBÓ JÁNOS kandidátus, tud. főmunkatárs (Műanyagipari Kutató Intézet),

ERDEY LÁSZLÓ akadémikus, tanszékvezető egy. tanár (BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszék),

IMRE LAJOS, a kémiai tudományok doktora, tanszékvezető egy. tanár (KLTE Fizikai-Kémiai Tanszék),

KISS DEZSŐ, a fizikai tudományok doktora, laboratóriumvezető (MTA Központi Fizikai Kutató Intézete),

STRAUB F. BRUNO akadémikus, igazgató (MTA Biokémiai Intézete),

SZABÓ ELEK, a kémiai tudományok kandi-

dátusa, főosztályvezető h. (Az MTA Központi Fizikai Kutató Intézete),

TÉTÉNYI PÁL, a kémiai tudományok doktora, igazgató (MTA Izotóp Intézete).

A Radiokémiai Bizottság főfeladata a radiokémiai kutatások koordinálása, irányítása és ellenőrzése. Az alakuló ülésen ennek megfelelően a Bizottság felmérte a hároméves tervek alapján a hatáskörébe tartozó témacsoportokat.

*

A Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság 1967. február 20-i ülésén PUNGOR ERNŐ akadémiai levelező tag beszámolt a Veszprémi Vegyipari Egyetem Analitikai Kémiai Tanszékének hároméves munkájáról. REMPORT ISTVÁNNÉ a cellulóz alapú ioncserélők újszerű alkalmazásával kapcsolatos munkáját ismertette.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1967. február 28-án tartott nyilvános előadóülésén az alábbi előadások hangzottak el:

SCHULZ MANFRÉD és SOMOGYI LÁSZLÓ (Akadémiai Szerves Kémiai Intézet, Berlin és az MTA Antibiotikum Kémiai Kutató Csoportja, Debrecen): O-Acetilezett cukorfenilazo-hidrogén-peroxidok képződése és lebontása

MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN és BAJUSZ SÁNDOR (ELTE Szerves Kémiai Tanszéke, és Gyógyszerkutató Intézet, Budapest): Biológiailag aktív ACTH fragmensek szintézise. I.

BAJUSZ SÁNDOR és MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN: Biológiailag aktív ACTH fragmensek szintézise. II.

*

A Fizikai-Kémiai Bizottság 1967. március 14-én tartott ülésén megvitatta az akadémiai kutatóhelyek 1966. évi beszámolóit az opponensek véleménye alapján. A Bizottság foglalkozott a Molekula- és Anyagszerkezeti Munkabizottság programjával és javaslatot tett a Munkabizottság személyi összetételére. Az ülésen VARSÁNYI GYÖRGY beszámolt indiai tanulmányútjáról.

*

A Műanyagkémiai Munkabizottság az 1967. évi első ülésszakát március 2-án és 3-án tartotta a Központi Kémiai Kutató Intézetben az alábbi programmal:

HARDY GYULA: Telítetlen ciklusok polimerizációja

KENDE IMRE: Aromás nitro- és nitrozovegyületek inhibició-kinetikai vizsgálata.

GELEJI FRIGYES és ÓDOR GÉZÁNÉ: Polipropilén-szál szerkezete és ojthatósága közötti összefüggés vizsgálata

LADIK JÁNOS: SCF-módszer tetszőleges polimer energiasáv-szerkezetének meghatározása

CZUPPON ALFRÉD: Kizárt térfogat-effektus.

*

Az Élelmiszertudományi Munkabizottság alakuló ülésére 1967. március 14-én került sor. A Munkabizottság elnöke: VAS KÁROLY, az MTA levelező tagja (Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet), titkára: FARKAS JÓZSEF (Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet), tagjai: HOLLÓ JÁNOS, az MTA levelező tagja (BME Mezőgazdasági Kémiai Technológiai Tanszék), KÖRMENDI LÁSZLÓ, a kémiai tudományok kandidátusa (Országos Húsipari Kutató Intézet), LŐRINCZ FERENC, az orvosi tudományok doktora (Országos Húsipari Kutató Intézet), SPANYÁR PÁL, a kémiai tudományok doktora (Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet), SZENTGYÖRGYI SÁNDOR, a műszaki tudományok kandidátusa (BME Vegyipari Gépek és Mezőgazdasági Iparok Tanszék), TELEGDY KOVÁTS LÁSZLÓ, a kémiai tudományok doktora (BME Élelmiszerkémiai Tanszék), VAJDA ÖDÖN, a kémiai tudományok kandidátusa (Fővárosi Vegyészeti és Élelmiszervizsgáló Intézet), VUKOV KONSTANTIN, a kémiai tudományok doktora (Magyar Cukoripari Kutató Intézet). A Munkabizottság programja: Az élelmiszeripari alapkutatás problémáinak felmérése és az alapkutatás fejlesztési irányainak kialakítása, valamint a tudományos utánpótlás biztosítása az élelmiszertudomány területén. Emellett fontos feladata a Bizottságnak a megfelelő külföldi kapcsolatok kialakítása.

*

CH. KEMBALL professzor (Edingburgh), F. R. S. 1967. március 17 és 29 között hazánkban tartózkodott a Magyar Tudományos Akadémia és a Royal Society tudóscsere-egyezménye keretében. Meglátogatta az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét, az MTA Szerves Technológiai Kutató Csoportját, a BME Fizikai Kémiai Tanszékét és az MTA Izotóp Intézetét, valamint Szegeden az MTA Reakciókinetikai Kutató Csoportját. Budapesten „Reactions of Alkylbenzenes and Deuterium on Catalysts", Szegeden „Catalytic Exchange Reactions of Hydrocarbons with Deuterium" címmel tartott előadást.

*

D. H. EVERETT professzor (Bristol) a Kulturális Kapcsolatok Intézetének meghívására 1967. március 10 és 23 között tartózkodott hazánkban. Itt-tartózkodása során többek között meglátogatta Budapesten az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét, az MTA Műszaki Analitikai Kémiai Kutató Csoportját, az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportját, Szegeden az MTA Reakciókinetikai Kutató Csoportját, Debrecenben a KLTE Szerves Kémiai Tanszékét. A Központi Kémiai Kutató Intézetben „Some Models of Physical Adsorption", Szegeden „The Kinetic of Degradation of Solid Polymers" címmel tartott előadást.

*

A Prágában 77 éves korában elhunyt JAROSLAV HEYROVSKY, csehszlovák akadémikus, Nobel-díjas kémikus, a Magyar Tudományos Akadémia tiszteleti tagja temetésén az Akadémiát LENGYEL BÉLA akadémikus képviselte.

*

PROSZT JÁNOS levelező tag 75. születésnapja alkalmából a Magyar Kémikusok Egyesülete 1967. március 1-én ülést tartott. Az ünnepi megemlékezést LENGYEL BÉLA akadémikus tartotta, aki a jubilánst az Osztály nevében is köszöntötte.

*

MÁRTA FERENC tanszékvezető docens (JATE Fizikai Kémiai Tanszéke, Szeged) 1967. március 20-án védte meg a „Nitrogén-monoxid és propilén hatásának értelmezése az acetaldehid, dietilén és propilaldehid homogén gázfázisú termikus bomlási reakciója esetében" című doktori értekezését, amelynek opponensei NAGY FERENC, az MTA levelező tagja, TÉTÉNYI PÁL és TÜDŐS FERENC voltak. A bírálóbizottság értékelése szerint MÁRTA FERENC sokoldalúan vizsgálta az acetaldehid, dietiléter és a propilaldehid termikus bomlásának kinetikáját, eredményei alapján megállapítást nyert, hogy az irodalomban korábban elterjedt kettős mechanizmus nem helyes, és a kinetikai görbék egész tartománya láncmechanizmussal értelmezhető. A bírálóbizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

LENGYEL TAMÁS tud. osztályvezető (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967. március 22-én védte meg a „Ritkaföldfémek szétválasztásának lehetőségei extrakciós ioncserével" című doktori értekezését. Az értekezés opponensei IMRE LAJOS, INCZÉDY JÁNOS és SZARVAS PÁL voltak. A bírálóbizottság megállapítása szerint LENGYEL TAMÁS elsőként kísérelte meg olyan kombinált elválasztási módszer kidolgozását és elméleti értelmezését, amelyben mind az ioncserés, mind a folyadék-folyadék extrakciós eljárás szerepet játszik, és amelynek teljesítőképessége nagyobb mint az alapeljárásoké. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

SOLYMOSI FRIGYES tud. főmunkatárs (MTA Reakciókinetikai Kutató Csoportja, Szeged) 1967. március 28-án védte meg „A klór-oxisavak sóinak termikus bomlása és robbanása. A szilárdfázisú reakciók katalízise" című doktori értekezését. Az értekezés opponensei KUNCZ ALFONZ, SZARVAS PÁL és TÉTÉNYI PÁL voltak. A bírálóbizottság értékelése szerint SOLYMOSI FRIGYES a klór-oxisavak sóinak bomlásával kapcsolatban több fontos törvényszerűséget állapított meg, különösen jelentős annak a felismerése, hogy a szilárdfázisban lefolyó katalitikus folyamatokban a reakciógyorsító fém-oxidok elektronszerke-

zete az egyik döntő tényező. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

MUCSKAI LÁSZLÓ tervező technológus (Vegyiműveket Tervező Vállalat, Budapest) 1967. február 8-án védte meg a „Nitrogén-oxidok abszorpciójának kinetikája" című értekezését, amelynek opponensei MATOLCSY KÁLMÁN és SZÁNTÓ ANDRÁS voltak. A bírálóbizottság megállapította, hogy MUCSKAI LÁSZLÓ tudományos és ipari szempontból jelentős, új eredményeket ért el a nitrogén-oxidok adszorpciója kinetikájának vizsgálata terén, és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

MAKLEIT SÁNDOR tud. munkatárs (MTA Antibiotikum Kémiai Kutató Csoportja, Debrecen) 1967. február 13-án védte meg a „Szteroidalkaloid-glikozidokkal és szteroid-alkaloid-aglikonokkal kapcsolatos vizsgálatok" című értekezését, amelynek opponensei SZÁNTAI CSABA és BITE PÁL voltak. A nyilvános vita során a bizottság megállapította, hogy MAKLEIT SÁNDOR több új glikozid-elválasztási, illetve -tisztítási módszert dolgozott ki és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

SZÁSZ KÁLMÁN kutatólaboratórium vezető (Kőbányai Gyógyszergyár, Budapest) 1967. február 14-én védte meg a „Diffuziós folyamatok vizsgálata gyógynövények oldószeres kivonatolásánál" című értekezését, amelynek opponensei TETTAMANTI KÁROLY és USKERT ANDOR voltak. A bírálóbizottság értékelése szerint SZÁSZ KÁLMÁN a metengfű toluolos extrakciójának vizsgálata során tisztázta a diffúziót befolyásoló tényezőket, és eredményei gyakorlati szempontból is jelentősek. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

BERNDORFERNÉ KRASZNER ÉVA egyet. tanársegéd (BME Élelmiszerkémiai Tanszéke), 1967. február 27-én védte meg a „Különböző természetes és mesterséges E-vitaminok antioxidáns tulajdonságainak vizsgálata, különös tekintettel egyes élelmiszerek tartósítására" című értekezését, amelynek opponensei GYENES ISTVÁN és JÁKY MIKLÓS voltak. A bírálóbizottság megállapította, hogy a jelölt a tokoferol-homológok és izomerek bioaktivitása és antioxidáns tulajdonsága terén több új eredményhez jutott és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

SZŐKE JÓZSEF tud. munkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) az „Uranil-vegyületek színképvizsgálata" című kandidátusi értekezésének nyilvános vitájára 1967. február 28-án került sor. Az értekezés opponensei HIRES JÓZSEF és LÁNG LÁSZLÓ voltak. A bírálóbizottság megállapította, hogy SZŐKE JÓZSEF alkotó módon továbbfejlesztette az uranil-vegyületek színképei értelmezésére vonatkozó eddigi elméleti és kísérleti kutatásokat és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

MIKES JÁNOS tud. főmunkatárs (Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest) 1967. március 1-én védte meg a „Pórusos ioncserélő műgyanták" című értekezését, amelynek opponensei ALMÁSSY ANDOR és FÜSTI MOLNÁR JÓZSEF voltak. A bírálóbizottság értékelése szerint MIKES JÁNOS nemzetközi viszonylatban is úttörő jellegű munkát végzett az ioncserélő gyantákkal kapcsolatos elmélet, tudományos és gyakorlati problémák megoldása terén. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

VANCSÓNÉ SZMERCSÁNYI IBOLYA tud. főmunkatárs (Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest) a „Vizsgálatok a poliészterezési reakció tárgyköréből" című kandidátusi értekezésének nyilvános vitájára 1967. március

6-án került sor. Az értekezés opponensei DEÁK GYULA és GÉCZY ISTVÁN voltak. A bírálóbizottság megállapította, hogy a jelölt a poliészterezési reakció kinetikájának vizsgálata terén jelentős eredményeket ért el, különösen a katalitikus hatás és a sav disszociációs foka közötti kapcsolat feltárásával. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

FÖLDEÁK SÁNDOR egy. adjunktus (JATE Szerves Kémiai Tanszéke, Szeged) 1967. március 6-án védte meg a „Biológiailag aktív aminovegyületek előállítása; a Mannich-kondenzáció mechanizmusának vizsgálata" című értekezését, amelynek opponensei NÁNÁSSY PÁL és MÉSZÁROS MIOMIR voltak. A nyilvános vita eredményeképpen a bírálóbizottság megállapította, hogy a vizsgált aminovegyületek gyógyászati szempontból is értékesek; elméleti szempontból különösen érdekes az interprosztetikus távolság és a szubsztituensek jellegének befolyása a vizsgált vegyületek farmakológiai hatására. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

PÉTER TIBORNÉ tud. főmunkatárs (Építéstudományi Intézet, Budapest) 1967. március 7-én védte meg az „Agyagásványok röntgendiffrakciós vizsgálata különös tekintettel a kaolinra" című értekezését, amelynek opponensei DÉRI MÁRTA és SZABÓ PÁL voltak. A bírálóbizottság megállapította, hogy PÉTER TIBORNÉ az agyagok és kaolinok teljes ásványi összetételének meghatározására új, kvantitatív röntgendiffrakciós módszert dolgozott ki és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

BOR GYÖRGY tud. főmunkatárs (Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém) 1967. március 8-án védte meg „A karbonilkötés erőállandójának vizsgálata különböző típusú fémkarbonil komplexekben" című kandidátusi értekezését, amelynek opponensei VARSÁNYI GYÖRGY és LAKATOS BÉLA voltak. A bírálóbizottság értékelése szerint BOR GYÖRGY dolgozatának alapvető tudományos jelentősége abban áll, hogy az infravörös spektrumok karboniltartományának értelmezésében túlment az eddig általánosan elterjedt empirikus módszereken. A bizottság az értekezés és a jelölt eddigi tudományos munkássága alapján egyhangúan javasolta, hogy a jelölt doktori disszertációját a vonatkozó akadémiai rendeletben megszabott határidő eltelte előtt beadhassa.

*

LADIK JÁNOS tud. munkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) „A dezoxi-ribo-nukleinsav (DNS) elektronszerkezetének kvantummechanikai vizsgálata" című kandidátusi értekezésének nyilvános vitájára 1967. április 8-án került sor. Az értekezés opponensei BERENCZ FERENC és KAPUI EDE voltak. A bírálóbizottság megállapította, hogy LADIK JÁNOS a DNS fizikai tulajdonságainak kvantumkémiai alapon való tárgyalásával úttörő jellegű tudományos munkát végzett, és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

TAR ILDIKÓ egyet. adjunktus (ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszéke, Budapest) 1967. március 11-én védte meg a „Kolloidkémiai tanulmányok alumínium-oxid-hidroxid géleken" című értekezését, amelynek opponensei FÖLDVÁRI ALADÁRNÉ és NAGY LAJOS GYÖRGY voltak. A bírálóbizottság megállapította, hogy TAR ILDIKÓ sokoldalúan vizsgálta az alumínium-oxid-hidroxid gélek tulajdonságait, ami lehetővé tette a téma egységes és ellentmondásmentes tárgyalását. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

Beszámoló lengyelországi tanulmányutamról

SOLYMOSI FRIGYES, a kémiai tudományok doktora
(A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Kutató Csoportja, Szeged)

Érkezett 1966. december 5-én

1966 októberében az MTA kiküldetésében négyhetes lengyel tanulmányúton vettem részt. A tanulmányút fő célja a krakkói Bányászati és Kohászati Főiskola Szervetlen Kémiai Intézetében a félvezető oxidok hibahelyszerkezetének, valamint elektromos sajátságainak vizsgálatára kialakított kísérleti módszerek megismerése volt. Emellett rövid látogatást tettem a krakkói Egyetem Szervetlen Kémiai Intézetében (igazgató Prof. A. BIALENSKI), a Katowicei Tanárképző Főiskola Fizikai Kémiai Tanszékén (ig. DR. J. HABER), a varsói Műegyetem Szerveskémiai Technológiai Intézetében (ig. Prof. S. MALINOVSKI), a Fizikai Kémiai Tanszéken (ig. Prof. S. BRESZTNAJDER), az Akadémia Fizikai Kémiai Kutató Intézetében, valamint a wroclavi Műegyetem Szervetlen Kémiai Intézetében (ig. Prof. W. TRZEBIATOWSKI).

A krakkói Bányászati Főiskola Szervetlen Kémiai Tanszékén a kutatási témák 3 docens, DR. J. DEREN, DR. J. HABER és DR. S. MROVEC irányítása mellett folynak. Az intézetben kisebb akadémiai kutatócsoport is működik. A tanszék fő kutatási területe az oxidok elektromos és katalitikus sajátságainak, valamint a fémek korróziójának vizsgálata. A közelmúltban elsősorban a különböző hőmérsékleten előállított nikkel-oxid és króm-oxid hibahelyszerkezete és elektromos viselkedése megismerése vonalán értek el jelentős eredményeket. A jelenlegi vizsgálatok főként a nikkel- és cink-oxiddal kapcsolatosak. Tanulmányozzák a dotált nikkel-oxid hőelektromos potenciáljának, valamint elektromos vezetőképességének változását az oxid előállítása, valamint az oxigén parciális nyomása függvényében. Új kísérleti módszert dolgoztak ki az oxidok kilépési munkájának meghatározására. A nikkel-oxid katalitikus sajátságait a szén-monoxid oxidációjában vizsgálják. Tanulmányozzák az oxigén kemiszorpcióját a vékony fémnikkel oxidációjával előállított nikkel-oxidon, továbbá hasonló módon előállított króm-oxid katalitikus viselkedését a hidrogén-peroxid katalitikus bomlásában. Foglalkoznak a dotált cink-oxid elektromos vezetőképességének mérésével. Érzékeny analitikai módszert dolgoztak ki a cink-oxidban levő intersticiális cinkatomok számának meghatározására. Kísérleteikből arra a meglepő következtetésre jutottak, hogy a litium-oxiddal dotált n-vezető cink-oxid p-vezető sajátságokat mutat. Behatóan foglalkoznak a félvezető oxidok (cink-oxid és króm-oxid) foto-adszorpciós sajátságainak vizsgálatával. Korábbi kísérleteiket folytatva vizsgálják a magnézium-oxid és a króm-oxid között lejátszódó szilárd fázisú reakció mechanizmusát. Kísérleteket folytatnak az oxigén kicserélődési reakcióval a WO_3—O_2 rendszerben.

A katowicei tanárképző főiskola fizikai kémiai tanszéke (3—4 tudományos munkaerő), amely lényegében az előbbi intézet vezető munkatársainak irányítása alatt áll, a króm-oxid hibahelyszerkezetével és katalitikus sajátságaival, a nátrium-azid bomlásával és adszorpciós mérésekkel foglalkozik.

A krakkói egyetem szervetlen kémiai intézetében ezen a területen a különböző hordozóra rávitt vanádium-pentoxid szerkezetét, fizikai sajátságait és a vanádium vegyértékállapotát vizsgálják. Kísérleteket végeznek az előbbi kontakt katalitikus sajátságait illetően is, különböző oxidációs reakciókban. Foglalkoznak a tiszta és dotált nikkel-oxid mágneses szuszceptibilitásának mérésével.

A varsói műegyetem szerves kémiai technológiai intézetében a heterogén katalízis területén a propilén és etilén polimerizációját tanulmányozzák a króm-oxid alapú katalizátorokon. Az intézet jellegétől eltérően, kísérleteik sokkal inkább a katalizátor sajátságainak kutatását célozzák, mint a polimerizáció mechanizmusának felderítését. Korábbi szerzők megállapításaival megegyezően kimutatták, hogy a katalitikus aktivitás hordozója az ötértékű krómion. A fizikai kémiai tanszék fő kutatási témája az iparilag fontos technológiai folyamatok tanulmányozása. Ezen belül 3—4 kutató foglalkozik a szilárd anyagok bomlásával is. Vizsgálják a

bázikus ammónium-alumínium-szulfát, az ólom-karbonát és a kaolin termikus disszociációját. A kísérleteikben messzemenően alkalmazzák a derivatográfot.

Az akadémiai Fizikai Kémiai Intézetben S. BRESZTNAJDER professzor irányítása mellett elsősorban a cink-karbonát bomlásának kinetikai vizsgálatával foglalkoznak és a közelmúltban kezdték el a cink-oxalát bomlásának tanulmányozását. A termikus bomlások vizsgálata területén alkalmazott kísérleti módszerek igen fejlettnek tekinthetők. A kísérletek célja és az eredmények értékelése azonban sok tekintetben klasszikusnak tekinthető, általában megelégednek egy-egy kinetikai egyenlet érvényességének igazolásával és a bomlások mechanizmusával kapcsolatban nagyon kevés megállapítást tesznek.

Igen érdekes kísérleteket folytatnak az akadémiai kutatóintézetben a hidrogénatomok különböző fémeken történő rekombinációjának tanulmányozása terén. Az oxfordi tapasztalatok alapján kialakított kísérleti eljárás igen pontos mérések kivitelezését teszi lehetővé. A témával kapcsolatban vizsgálják a hidrogén-szulfid mérgező hatását a nikkelkatalizátor aktivitására és tanulmányozzák a reakciót a hidrogénnel előzőleg telített nikkelkatalizátoron is.

A wroclavi műegyetem szervetlen kémiai tanszékén található az Akadémia Szerkezeti Kutató Intézete is. A tanszék és a kutatóintézet munkája szorosan összekapcsolódik. A szilárd anyagok vizsgálata területén a következő témákkal foglalkoznak: A legnagyobb létszámú csoport (10 kutató) az urán kénnel, tellurral, nitrogénnel, foszforral, arzénnel és bizmuttal alkotott vegyületeinek mágneses sajátságait és kristályszerkezetét tanulmányozza. Kisebb csoport vizsgálja az olvadékok mágneses sajátságait, valamint elektromos vezetőképességét. A kísérletek elsősorban az urán-klorid és cézium-klorid, valamint a nikkel-klorid és az alkáli-kloridok keverékével folynak. A kontakt katalízis területén a különböző hordozókra rávitt fémek adszorpciós, katalitikus és mágneses sajátságait vizsgálják. Modellreakcióként a benzol hidrogénezését és az orto → para hidrogénkonverziót alkalmazzák. A félvezetőkkel foglalkozó csoport az intermetallikus félvezetők elektromos vezetőképességét, a Hall-effektust és a hőelektromos potenciálját tanulmányozza. Külön részleg vizsgálja a sugárzás hatására az ionos szilárd vegyületekben létrejövő hibákat. Kísérleteik főként az alkáli-kloridokra irányulnak.

Az előzőekben említett intézetek felszerelése általában igen jónak mondható. Viszonylag sok elektronikus műszert alkalmaznak és a méréseket a lehetőség szerint automatikusan regisztrálják. A műszerezettség vonalán külön ki kell emelni a wroclavi intézetet, ahol a hazai és külföldi műszerek olyan koncentrációja található, amely saját tapasztalatom szerint egyetlen középeurópai intézetben sincs meg. A tanszékeken nagyon sok fiatal dolgozik. Az egyetemi doktori disszertációkkal szemben támasztott követelmények általában magasabbak, mint hazánkban. Az intézetek kutatómunkájában fiatalabb munkatársakkal nem rendelkező idősebb asszisztensek is tevékenyen résztvesznek.

Végezetül megemlítem, hogy lengyelországi tartózkodásom alatt három előadást tartottam, éspedig „A kloritok, klorátok és perklorátok termikus stabilitása és néhány fizikai sajátságai" címmel a krakkói Bányászati és Kohászati Főiskola Szervetlen Kémiai Intézetének szemináriumán, „A szilárd fázisú reakciók katalízise" címmel a krakkói Kémikus Társaság ülésén és „A szilárd anyagok hibahelyszerkezete és reakcióképessége" címmel a katowicei Tanárképző Főiskolán.

Beszámoló angliai tanulmányutamról

SZEKERKE MÁRIA, a kémiai tudományok kandidátusa

(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke, Budapest; a Magyar Tudományos Akadémia Peptidkémiai Kutató Csoportja, Budapest)

Érkezett 1967. március 13-án

A World Health Organisation (Világegészségügyi Szervezet) „Research Planning and Cooperation" elnevezésű genfi irodája által adományozott kutatási ösztöndíjjal 1965. októbertől 1967. januárig dolgoztam a Sir ALEXANDER HADDOW vezetése alatt álló Chester Beatty Research Institute kémiai osztályán, Londonban.

A tanulmányút célkitűzése lényegében az 1963-ban lezajlott első, kilenchónapos látogatásom során megkezdett kutatási téma folytatása és kiterjesztése volt. Mivel első tanulmányutam befejezése után részletesen beszámoltam* az Intézet szervezetéről és mindazokról a

* MTA Kém. Tud. Közl. **22**, 287 (1964).

szakmai és továbbképzési lehetőségekről, amelyekben az odaérkező látogató kutatók részesülnek, ezúttal csupán az elvégzett munka főbb irányelveit és néhány fontosabb részletkérdését szeretném ismertetni.

A kutatás központi kérdése volt a polipeptid, illetve fehérje-jellegű makro-molekulák alkalmazási lehetősége citotoxikus csoportok hordozójaként. Ezen belül a hatás és a kémiai szerkezet közötti összefüggések elméleti jelentőségű vizsgálata mellett az alap-hatócsoportként szereplő nitrogénmustár-típusú vegyülethez képest nagyobb szelektivitású, jobb kemoterápiás indexű, általában gyógyászatilag előnyösebb tulajdonságokkal rendelkező módosulatok felkutatása volt a célkitűzés.

A korábban előállított poli-DL-szeril-(CB 40464) és poli-α-L-glutamil-melphalan-etilészter (CB 3351) kombinációjaként a kopoli-DL-szeril-α-L-glutamil-melphalan-etilészter (CB 40525) előállítására került sor a csak egy aminosavból felépített polipeptid-hordozó esetében kidolgozott kémiai eljárás alkalmazásával. Miután az állatkísérletek során bizonyítást nyert, hogy a hordozórészben a két aminosav kombinációját tartalmazó CB 40525 hatásosabb tumorgátló szer, mint a csak egy aminosavból felépített polipeptidláncot tartalmazó CB 40464 és CB 3351, terápiás indexe is kedvezőbb, és szélesebb a hatásskála — azaz több kísérleti tumor esetében mutatkozik kedvező hatás —, így a továbbiakban az e vegyülethez kapcsolódó variánsok elkészítésére került sor.

a) A vivőanyagként szereplő kopoli-DL-szeril-α-L-glutaminsav készült el elsősorban. Bizonyítást nyert, hogy a várakozásnak megfelelően e vegyület tumorgátló hatása elhanyagolható mértékű.

b) Ugyancsak nem mutatott említésre méltó tumorgátló hatást a nitrogénmustármentes variáns, a kopoli-DL-szeril-α-L-glutamil-fenilalanin-etilészter.

c) A konfiguráció befolyásoló szerepének vizsgálata céljából sor került a kopoli-L-szeril-α-L-glutamil- (CB 3461) és a kopoli-D-szeril-α-D-glutamil-melphalan-etilészter (CB 3462) előállítására. Az állatkísérletek tanúsága szerint az L-L-módosulat hatásosabb. Ez összhangban áll előző, a konfiguráció befolyásoló szerepére vonatkozó vizsgálatainkkal.

d) Miután számos kísérleti tumor esetében a melphalan hatásosabbnak bizonyult, mint etilésztere, így célszerűnek látszott a kopoli-DL-szeril-α-L-glutamil-melphalan előállítása és vizsgálata is. Ebben az esetben a kopolimerképződés iniciálása az erre a célra első ízben előállított melphalan-benzilészterrel történt: a benzilészter-csoport lehasítását a végtermékről katalitikus hidrogénezéssel sikerült megvalósítani.

e) Sor került a kopoli-α-L-glutamil-L-tirozin-melphalan-etilészter esetében egy másik kopolimer hordozó kipróbálására is. A választás azért esett erre a kombinációra, mert a hordozó, azaz a kopoli-α-L-glutamil-L-tirozin antigén sajátságait több kutatócsoport vizsgálta és jelentősnek találta.

f) Végül a sorozat kiegészítő tagjaként a poli-melphalan előállítása került megvalósításra a megfelelő N-karboxianhidrid (Leuchs-anhidrid) polimerizálásával.

Összegezve az ide vonatkozó állatkísérleteket, megállapítható, hogy polipeptidek alkalmazása citotoxikus csoportok hordozójaként lehetőséget nyújt nagyobb szelektivitású és általában jobb biológiai tulajdonságokkal rendelkező módosulatok előállítására. Különösen alkalmasnak látszanak a különböző aminosavak kombinációját tartalmazó kopolimerek, pl. az eddig vizsgált kopoli-szeril-α-glutamil és kopoli-α-glutamil-tirozin kombináció. Felderítésre vár azonban még az a kérdés, hogy nagyobb számú aminosav variáns kombinációjával a hordozóban tovább növelhetők-e az előnyös tulajdonságok. Igazoltnak tekinthető az a tény, hogy makromolekuláris hordozó alkalmazása nem egyszerűsíthető le arra az egyszerű biológiai folyamatra, hogy a citotoxikus csoportot kevésbé toxikus formában juttatjuk be a szervezetbe, és ott egyszerűen a hatóanyag hidrolitos lehasadása révén következik be a tumorgátló hatás. A különböző poliaminosav-hordozók alkalmazása esetén mutatkozó jelentős hatáskülönbség arra utal, hogy oldékonyság, esetleg a pinocitózis ismert folyamata, valamint az anyagcserefolyamatokban való részvétel, illetve enzimatikus reakciók alakulása sem hagyhatók figyelmen kívül a citotoxikus csoportokat hordozó polipeptidek élő szervezetben kialakuló hatásmechanizmusával kapcsolatban.

A kísérletek e sorozatával kapcsolatban még meg kívánom jegyezni, hogy a CB 40525 sz. vegyület klinikai kipróbálása tervbe van véve, és e célból a vérképző rendszerre és egyes szervekre gyakorolt esetleges kedvezőtlen mellékhatások felderítésére nagyarányú állatkísérletek kezdődtek meg. A klinikai kipróbálás különösen azért lenne jelentős, mert ilyen jellegű polipeptid-hordozóra épült citotoxikus vegyületek emberi szervezetben egyelőre még nem kerültek kipróbálásra, csak állatkísérletek eredménye ismeretes.

Szintetikus polipeptideken kívül sor került natív fehérjehordozó kipróbálására is. Több kutatócsoportnak sikerült izotóppal jelzett fibrinogén felhasználásával bebizonyítania, hogy a fibrin rákos szövetekben nagyobb mértékben halmozódik fel, mint normál szövetekben. Japán kutatók újabb vizsgálatai szerint a fibrin 10-szer nagyobb mértékben akkumulálódik

tumorokban, mint más fehérjék. E meggondolások alapján valószínűnek látszott, hogy citotoxikus csoportokat, fibrinogénhez mint hordozóhoz kapcsolva nagyobb szelektivitás érhető el.

A következő citotoxikus csoportok, illetve vegyületek kapcsolását valósítottuk meg:

a) Fibrinogén kapcsolása di-2-klóretil-amido-foszforsav-dikloriddal, $p_H = 8$ pufferoldatban. A végtermék foszfortartalma alapján a módosítható csoportok kétharmada lépett reakcióba (CB 3492).

b) p-(N,N-di-2-klóretil-amino)-anilin kapcsolása fibrinogénnel vízben oldható karbodiimid segítségével. A végtermék klórtartalma alapján a reakcióképes savanyú csoportok 3/4 része lépett ténylegesen reakcióba (CB 3494).

c) p-(N,N-di-2-klóretil-amino)-anilin diazotálásával nyerhető diazóniumsó kapcsolása fibrinogénnel (CB 3497).

d) O-(N,N-di-2-klór-propil)-karbamoil-glikolsav kapcsolása fibrinogénnel a vegyesanhidrid-módszer segítségével (CB 3490). Ebben az esetben a módosítható csoportok kb. 50%-a lépett ténylegesen reakcióba.

Fenti négy vegyülettípus közül csak a *d)* pontban említett nem bizonyult hatásosnak. A többi igen kifejezett tumorgátló hatást mutatott állatkísérletekben. Terápiás indexüket illetően a következő csökkenő sorrend állítható fel: *b)* > *a)* > *c)*. A vizsgálatok egyelőre ADJ/Pi PC 6/A plazma-sejt-tumoron történtek.

A fenti biztató eredmények következtében sor került fibrinogén egyéb jellegű módosítására is. Ismeretes, hogy alanin-N-karboxi-anhidrid segítségével sikerült albumin és globulin esetében a fehérjék lizin-ε-amino-csoportjaihoz illeszkedő polialanin oldalláncokat kapcsolni. A polialanin-oldalláncok jelenléte megváltoztatta a fehérjék fizikai tulajdonságait, elsősorban nagy mértékben növelte oldékonyságukat. Azonos metodikával sikerült elsőízben előállítani alanilezett fibrinogént. A lizin-ε-amino-csoportok 70%-a lépett reakcióba, az oldalláncok hossza 20—22 alanin-egység. Maga az alanilezett fibrinogén a vizsgált tumorféleség növekedését alig befolyásolja. A fenti *a)* és *b)* reakció szerint citotoxikus csoportokkal kapcsolt alanilezett fibrinogén (CB 3495, illetve CB 3496) azonban igen jelentős tumorgátló hatást mutat. Az előkísérletek szerint például a CB 3496 terápiás indexe legalább 30. Megjegyzendő, hogy a kapcsolt mustárszármazékot (CB 1128) vizsgálva ugyanazon a tumorféleségen még 10-es terápiás index sem érhető el.

A fehérje hordozóval folytatott kísérletek a rendelkezésre álló idő rövidsége miatt csak tájékozódó jellegűnek tekinthetők; számos kiegészítő vizsgálatra lenne szükség. További kísérletekre lenne például szükség az oldékonyság és a hatócsoport-mennyiség közötti viszony optimumának megállapítására. Továbbá más proteinek esetében kivitelezett azonos kapcsolási reakciókkal kellene megvizsgálni, vajon valóban a fibrinogén esetében, a fibrin tumorokban történő felhalmozódása következtében, egy különlegesen alkalmas hordozót sikerült-e találni, vagy egyszerűen általánosságban fehérje hordozó alkalmazása — mely kérdést eddig alig vizsgálták — jelenthet adott esetben különleges előnyöket.

Mivel a polipeptidek és különösen a fehérjék legtöbbször immunológiailag aktív vegyületek, és a rák problémával kapcsolatos immunológiai kérdések az utóbbi években egyre inkább előtérbe kerültek, néhány előállított vegyület immunológiai tulajdonságainak vizsgálata is célszerűnek látszott. E célból kooperációt létesítettünk Dr. N. A. Mitchisonnal, a National Institute for Medical Research (Mill Hill), Division of Experimental Biology osztályvezetőjével.

Az általunk előállított néhány — citotoxikus csoportot tartalmazó — polipeptidszármazékon kívül különlegesen immunológiai vizsgálatok céljára készített modellvegyületek előállítása is szükségesnek látszott. Mivel a szénhidrát — polipeptid kombinációk közül számos jelentős antigén-tulajdonságokkal rendelkezik, e vegyületcsoportba tartozó modellvegyületként glükozamint kapcsoltunk poli-α-L-glutaminsav és kopoli-DL-szeril-α-L-glutaminsav γ-karboxilcsoportjaihoz. Az immunológiai vizsgálatok céljára készült vegyületek másik csoportját polilizin származékok képezték. Különleges követelmény volt ebben az esetben az, hogy ismert tagszámú és ismert szekvenciájú, lehetőleg rövid oldalláncok kapcsolódjanak poli-lizin ε-aminocsoportjaihoz, a lánc végén pedig egy hapténcsoport legyen, éspedig a Mill-Hill-i kutatócsoport által sokat vizsgált 4-hidroxi-3-jód-5-nitro-fenil-ecetsav (NIP). Két különböző módszerrel — amelyek részletezésére itt nem térünk ki — sikerült felépíteni a NIP-tetraalanil- és a NIP-pentaalanil-polilizint. Ilyen jellegű peptidszármazékok, amelyek régebben metodikai nehézségek miatt nem álltak rendelkezésre, különösen alkalmasnak látszanak az antigén tulajdonságok és kémiai szerkezet közötti összefüggések felderítésére. Az előzőekben említett vegyületek immunológiai vizsgálata még folyamatban van.

Az ösztöndíj-időszak alatt végzett kutatómunkámról két rövid beszámoló készült a Chester Beatty Research Institute évkönyve részére és három részletes közlemény van jelenleg előkészületben, amelyek nemzetközi folyóiratban kerülnek majd közlésre.

Összegezve: az ösztöndíjas időszak alatt alkalmam nyílt a rákkutatás és rák-kemoterápia területén az utóbbi időben kialakult elméletekkel és az elért legújabb eredményekkel

megismerkednem. Részletesen tanulmányoztam a hordozó befolyásoló szerepét polipeptidek és fehérjék, tehát makromolekulák felhasználásával készült citotoxikus származékok esetében. Ezen belül a fehérjékkel kapcsolatos munkamódszerek elsajátítása, valamint az előállított makromolekuláris származékok molekulasúlymeghatározásával kapcsolatos metodikákat szeretném külön kiemelni, mint munkám folytatásához szükséges lényeges segítséget. Alkalmam nyílt az Intézetben folyó állatkísérletek részletes tanulmányozására is, ami igen fontos kiegészítő része az általam előállított vegyületek megismerésének. Alkalmam volt továbbá szintetikus polipeptidek, mint fehérje modellvegyületek immunológiai vizsgálatának elméletével megismerkedni.

Az elméleti továbbképzés kérdésével kapcsolatban még megemlítem, hogy az Intézetben átlagban legalább havonta kétszer neves külföldi előadók tartottak előadást a rákkutatás különböző problémáiról. Az előadókkal, ha ez szükségesnek látszott, személyes megbeszélésre is volt alkalom. Részt vettem továbbá az Intézetben rendezett „The Biology of Cancer" c. háromnapos, igen nívós szimpóziumon. Az Intézetben Ausztrália, Kanada, az Egyesült Államok, Olaszország, Japán és más országok számos vendégkutatója tartózkodik állandóan, akikkel több érdekes eszmecserére nyílt alkalom.

A már említett Mill Hill-i Kutatóintézeten kívül a British Industrial Biological Research Association Carlshalton-i kutatótelepét látogattam meg, valamint a Great Ormond Street-i gyermekkórházat; utóbbi helyen leukémiával és gyermek agytumorokkal kapcsolatos vizsgálatok folynak.

DERSI GYULÁNÉ: *Kémiai útmutató*

Tankönyvkiadó, Budapest, 1966. p. 139. + I—V melléklet. Ára 44,—Ft

A tudományok gyorsütemű fejlődése az utóbbi évtizedekben a tudományos kiadványoknak és publikációknak olyan hatalmas áradatát indította meg, hogy a szakirodalomban való tájékozódás, különleges ismeretek nélkül, úgyszólván lehetetlenné vált. Az irodalomkutatás módszereit a jövő szakembereinek már az egyetemen el kell sajátítaniok, mert csak úgy válnak alkalmassá későbbi munkaterületeiken önálló feladatok végrehajtására. Ez a megfontolás vezette a Művelődésügyi Minisztériumot is, amikor az elmúlt évben kötelezővé tette a szakirodalmi ismeretek oktatását a műszaki egyetemeken, a tudományegyetemek természettudományi karain és a Közgazdaságtudományi Egyetemen.

A kémiai tudományok művelői számára nem új ez a törekvés, hiszen korábban sem nagyon került ki egyetemeinkről olyan vegyész, aki tanulmányai folyamán valahol ne kapott volna ízelítőt a szakirodalmi kutatás módszereiből. És ez nem is véletlen, erősen összefügg azzal a ténnyel, hogy a szakirodalomból beszerezhető információk a vegyész, sőt a vegyészhallgató napi munkájában is nélkülözhetetlenek.

DERSIné könyvének alapvető jelentősége, hogy hazánkban ez az első olyan munka, amelyik az egyetemi hallgatók számára szükséges kémiai szakirodalmi ismereteket rendes és módszeres formában feldolgozza. Rendszeressége és módszeressége alkalmassá teszi nemcsak arra, hogy a szervezett oktatáshoz tankönyvül szolgáljon, hanem arra is, hogy a gyakorló vegyészek kézikönyvül használhassák.

A könyv első része a könyvtárak használatához szükséges alapismereteket tartalmazza. Ismerteti a könyvtári katalógusok fajtáit, használatuk módját, az Egyetemes Tizedes Osztályozás (ETO) rendszerét, a katalógusokban való keresés munkafogásait és nehézségeit. Dicséretes, és a könyvnek mindenképpen előnyére válik, hogy a szerző a könyvtári ismeretek terén az olvasó számára szükséges józan minimumra szorítkozott.

A második rész a kémiai szakirodalom forrásanyagainak ismertetése. A könyvek közül csak két nagy gyűjteményes munkával, a Gmelinnel és a Beilsteinnel foglalkozik részletesen. Az egyes szakterületek fontosabb szakkönyveit a függelékként csatolt bibliográfia tartalmazza, a Budapesti Műszaki Egyetem tanszékei szerinti csoportosításban. Az általánosabb érdekű enciklopédiák, szakszótárak, értéktáblázatok és táblázatos művek is ebben a függelékben szerepelnek, ami némileg kifogásolható, mert egyes enciklopédikus művek, pl. a Kirk-Ottmer és az Ullman, vagy egyes, a vegyészek által sűrűn forgatott kézikönyvek és praktikumok, pl. a Perry vagy Vogel, külön, kiemelt tárgyalást is megérdemeltek volna.

A könyvjellegű periodikák fogalmi körének meghatározása szabatos és pontos. Kár, hogy a felsorolásban nem szerepelnek a szintén könyvjellegű periodikáknak tekinthető Advances, Fortschritte stb. sorozatok, hiszen ezek egy-egy szakterület fejlődésének áttekintése szempontjából rendkívül fontosakká váltak. Viszont az ebben a fejezetben a kezdő irodalmazók részére adott tanácsok nagyon hasznosak, nagyon érdekes pl. a Landolt—Börnstein és a Critical Tables összevetése.

A folyóiratok fogalmi körének rövid leírása után a három nagy referáló folyóirat, a Chemical Abstracts, a Chemisches Zentralblatt és a Referativnüj Zsurnal részletes ismertetése következik. A könyvnek ez a legjobban sikerült része. Ötletes és szemléletes megoldás a referáló folyóiratokban való irodalomkutatás fakszimiléken történő bemutatása. A leírás tömör és mégis minden szükséges útmutatást megad a referáló folyóiratok használatához. A többi referáló folyóirat ismertetéséről is ugyanezt mondhatjuk (de talán nem ártott volna, érdekes szedése miatt, a Chemical Titles egy oldalát is fakszimilében bemutatni).

Helyeselhető, hogy a szerző nem is kísérelte meg a szakfolyóiratok tételes felsorolását még válogatással sem, hanem helyette, forrásmunkaként, a Budapesti Műszaki Egyetem Központi Könyvtárának leíró katalógusát jelölte meg. Ebben a fejezetben történik említés

a folyóiratok címleírási szabályairól. A tudományos dolgozatok irodalmi hivatkozásainak egységesítése szempontjából kívánatos lett volna ezt a kérdést külön fejezetben megtárgyalni, a folyóiratcímek nemzetközileg használt rövidítéseit tartalmazó forrásmunkák (pl. List of Periodicals) megjelölésével.

Az egyéb dokumentumfajták közül a könyv a szabványokat, szabadalmakat és disszertációkat tárgyalja meg részletesen. Nem ártott volna azonban kitérni más műfajokra, pl. hivatalos állami kiadványokra, vállalati kiadványokra (prospektusok, katalógusok), általában az ún. report irodalomra is, mert az irodalomkutatásnak ma már ezek is sűrűn használt forrásanyagai.

A könyv utolsó fejezete a nagyobb budapesti műszaki és tudományos könyvtárak rövid ismertetését tartalmazza. Ez is hasznos segédlet az irodalomkutatók számára, ezért úgy érezzük, nem növelte volna meg túlságosan a könyv terjedelmét, ha az ismertetést a szerző néhány, a kémiai forrásanyagok szempontjából jelentős vidéki könyvtárra, esetleg nem nyilvános jellegű, de szükség esetén igénybevehető üzemi, kutatóintézeti könyvtárra is kiterjesztette volna. Úgyszintén hasznos lett volna az egyes könyvtárak gyűjtőkörének rövid leírása is.

A könyvet jól használható mellékletek egészítik ki. A már említett bibliográfián kívül mellékletek ismertetik az angol, a német és az orosz nyelvű szakirodalomban leggyakrabban használt rövidítéseket, a Chemical Abstractsban használt képletrövidítéseket, továbbá az ismertebb folyóiratok évfolyamszámozásai és naptári évei közötti összefüggéseket.

A könyv tárgyalásmódja világos, tömör és szabatos. Az egyes fejezetek részarányosak, az egész könyv szerkezeti felépítése logikus és áttekinthető. Talán csak egy észrevétel lenne: az első fejezet inkább a könyv végére kívánkozik. Nemcsak logikailag, mert az olvasó csak a dokumentumfajták megismerése után válik képessé arra, hogy azokat a könyvtári katalógusokban megkeresse, hanem azért is, mert ez az átcsoportosítás végképpen eloszlatná azt a téves nézetet, hogy a hallgatók szakirodalmi oktatásának célja könyvtártudományi ismeretek terjesztése. Ezzel az átcsoportosítással az egész problémát úgyszólván a „fejéről a talpára" lehetne állítani.

A Kémiai Útmutató, mint tankönyv, a Budapesti Műszaki Egyetem hallgatói számára készült, ez sok szempontból érezhető is rajta, pl. a bibliográfiai részt nem tényleges tudományszakok, hanem az egyetem tanszékeinek csoportosításában állították össze. Csekély módosításokkal és kiegészítésekkel, amelyek egy részére a bírálatban rámutattunk, alkalmassá volna tehető a felsőfokú vegyészképzés egész területén való általános felhasználásra. A következő kiadásokban erre fokozottabban kellene törekedni.

Még egy fontos észrevétel: a könyv címe nem tekinthető szerencsésnek. Annak ellenére, hogy a szerző a 129. oldalon, az irodalmazási példák bevezető részében maga is kifejti, hogy a feladatokat félre nem érthető módon kell megfogalmazni, a „Kémiai Útmutató" cím semmiben sem utal arra, hogy a könyv nem magával a kémiával, hanem a kémiai szakirodalommal foglalkozik. Ezt a jövőben feltétlenül korrigálni kell.

A fenti megjegyzések és apróbb kifogások azonban egyáltalán nem tudják elhomályosítani azt a tényt, hogy DERSINÉ könyve úttörő jelentőségű és jelen formájában is kitűnően használható, nemcsak az egyetemi hallgatók számára, akiknek készült, hanem a szakirodalom oktatói, sőt a gyakorló vegyészek számára is. A hatalmas munkáért elismerés illeti a szerzőt és a Budapesti Műszaki Egyetem Központi Könyvtárának vezetőit is, akik a szakirodalmi oktatás fontosságát felismerve a könyv megjelenését elősegítették.

TAKÁCS VILMOS

LENGYEL BÉLA, BOKSAY ZOLTÁN és CSÁKVÁRI BÉLA: *A szilikátüvegek elektromos tulajdonságai.*

Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966. 197 lap, számos ábrával és táblázattal.

Szilikátkémiai Monográfiák, VII. kötet.

A Magyar Tudományos Akadémia Szilikátkémiai Bizottsága által megindított Szilikátkémiai Monográfiák sorába ez a VII. kötet méltóan illeszkedik bele. Aktuális és fontos problémákat tárgyal a tudomány világszínvonalán; ezek az 1800 óta vizsgált problémák ma is élénk kutatás tárgyai.

A munka négy fejezetre oszlik; az első bevezetésképpen nagyon érdekesen írja le az üveg elektrolízisének alapjelenségeit, amelyekből világosan kiderül, hogy az üvegben ionok vándorlása közvetíti az elektromos áramot. Majd az ionok diffúziójának rövid, a második feje-

zetben pedig az elektromos vezetőképesség bő tárgyalása következik. A vezetés mechanizmusa és a külső tényezők befolyása a vezetőképességre a legszorosabb összefüggésben van az üveg — ma sem tökéletesen ismert — szerkezetével. A szabálytalan tetraéderhálózat üregeiben elhelyezkedő alkáli-, földalkáli- és más módosító kationok képe ad csak használható kiindulópontot a vezetőképesség tárgyalására, az ún. krisztallitelmélet erről semmit sem mond. Az összetétel alapvető módon befolyásolja az üveg vezetőképességét (természetesen másképpen alakul a hatás a belső és a felületi vezetőképesség szempontjából). — Behatóan tárgyalják a szerzők az üveg dielektromos tulajdonságait is, amelyek meglehetősen bonyolult, ha nem is nagyon nehéz matematikai levezetéseket követelnek. A dielektromos veszteség technikailag fontos nagysága ugyancsak az üveg szerkezetének függvénye s a kémiai összetétellel változik. E tulajdonságok tárgyalását adja a harmadik fejezet; végül a negyedik igen behatóan és alaposan foglalkozik az üvegfelületen fellépő fázishatár-potenciállal. Ezen a téren LENGYEL BÉLA több, mint három évtizedes, BOKSAY ZOLTAN, CSÁKVÁRI BÉLA és más munkatársak közreműködésével végzett kutatásai a nemzetközi tudományos világ elismerését vívták ki és igen bonyolult problémák, így elsősorban a gyakorlatilag sokat használt üvegelektródok viselkedésének, ún. lúgos-hibájának stb. szabatos tárgyalását tették lehetővé. A kvarcüveg és elektrolitoldatok közt fellépő fázishatár-potenciálok, valamint az üvegolvadékokban fellépő fázishatár-potenciálok tárgyalásával zárul a könyv, melyet 340 irodalmi idézet, név- és tárgymutató egészít ki.

Néhány megjegyzést kell tenni szilikátkémiai ill. üvegszerkezeti szempontból. Az 58. lapon monoszilikátról beszélnek, ma kizárólag a „metaszilikát" kifejezés használatos; ma a régebben piroszilikátnak nevezett, Si_2O_7 gyököt tartalmazó vegyületeket nevezik diszilikátnak, nem pedig a Si_4O_{10} összetételű rétegeken alapuló szilikátokat; utóbbiakat szokás dimetaszilikátoknak hívni. — A Mg^{2+} ion nem foglal helyet a vázat alkotó tetraéderek központjában; a hálózatalkotó ion és az O^{2-} ion közti távolság maximálisan 1,82—1,84 Å, holott a Mg—O távolság tetraéderes koordinációnál is 1,96 Å (pl. $MgAl_2O_4$-ben). Ezért a Mg—O kötéserősség is csak közepes, 55 kcal. Van természetesen olyan eset, amikor aránylag gyengébb kötések tartják össze az üveget, így a nagy ólomtartalmú üvegek önálló SiO_4 tetraédereit Pb-atomok, amelyek hármas (piramisos) koordinációjúak. Minthogy a Pb—O kötéserősség csak 48 kcal, az ilyen ólomüvegek sokkal kevésbé szilárdak, mint pl. a tisztán Si—O kötések által összetartozott kvarcüveg (a Si—O kötéserősség 106 kcal). — Ezek a megjegyzések természetesen nem érintik a könyv érdemét.

A könyv stílusa igen jó, magyaros és könnyen érthető. Gondos irodalmi adatgyűjtésen és kiterjedt, eredeti kísérleti munkán alapul; az idézetek közt számos, 1960 után közölt munkát találunk, de ott vannak a régi, klasszikus munkák is.

LENGYEL, BOKSAY és CSÁKVÁRI könyve örvendetesen izmosuló magyar kémiai irodalmunk nagy nyeresége; az üvegkutatók nemzetközi serege bizonyára idegen nyelven is szívesen fogja használni. Helyesnek tartanám a könyv más nyelven való mielőbbi kiadását is.

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1967. IV. 8. — Terjedelem: 11,75 (A/5) ív, 58 ábra, + 1 melléklet

676 3.699 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Турска, Е.: Основные направления исследовательских работ Отделения Физики и Химии Полимеров АН Польши 1
Бодор, Г.: Исследования строения полимеров в твердой фазе, проводимые в Венгрии 9
Паал, З. и *Тетени, П.:* Механизм дегидроциклизации на металлических катализаторах 13
Рорзетцер, Ш.: Взаимодействие макромолекул с соль-частицами 33
Тар, И.: Коллоидо-химические исследования на гелях окиси-гидрокиси алюминия 49

Обзоры

Ластич, Р.: Зависимость между строением и реологическими свойствами белков клейковины 67
Барток, М.: Получение четырехчленных циклических эфиров, их термическое разложение и изучение их превращений на контактных катализаторах 79
Корани, Дь.: Ядерные излучения и стекло 93
Фейеш, П.: О международном и отечественном положении в области исследований кинетики реакций 107

Новости отделения 121

Отчеты

Шоймоши, Ф.: Отчет о научной командировке в Польшу 126
Секерке, М.: Отчет о научной командировке в Англию 127

Рецензии книг

Такач, В.: Рецензяи книги Дь. Дершине: «Путеводитель в Химии» 131
Нараи-Сабо, И.: Рецензия книги Б. Лендьел, Б. Бокшаи, З. Чаквари: „Электические свойства силикатных стекол" 133

CONTENTS

Lectures

Turska, E.: Trends of the researches carried out in the Department for the Physical Chemistry of Polymers of the Institute of Organic Chemistry of the Polish Academy of Sciences 1
Bodor, G.: Investigation of the structure of polymers in solid phase in Hungary 9
Paál, Z. and *Tétényi, P.:* Mechanism of dehydrocyclisation on metal catalysts 13
Rohrsetzer, S.: Interaction of macromolecules and sol particles 33
Tar, I.: Colloid chemical studies on aluminium oxide hydroxide gels 49

Reviews

Lásztity, R.: Correlations between the chemical structure and the rheological properties of gluten proteins 67
Bartók, M.: Preparation of four-membered cyclic ethers, and investigation of their thermal decomposition and contact catalytic conversions 79
Korányi, Gy.: Nuclear radiations and glass 93
Fejes, P.: The international and the Hungarian state of researches into reaction kinetics in Hungary and abroad 107

News of the Department 121

Reports

Solymosi, F.: Report on my study trip to Poland 126
Szekerke, M.: Report on my study trip to England 127

Book Reviews

Takács, V.: Review of the book „Chemical guide" by Mrs. Gy. Dersi 131
*Náray-Szabó, I.:*Review of the book „The electric properties of silicate glasses" by B. Lengyel, Z. Boksay and B. Csákvári 133

26,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Turska, E.: A Lengyel Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézetének Polimerfizikokémiai Osztályán folyó kutatómunka irányvonalai 1
Bodor Géza: Polimerek szerkezetének vizsgálata szilárd fázisban Magyarországon 9
Paál Zoltán és *Tétényi Pál:* A dehidrociklizáció mechanizmusa fémkatalizátorokon 13
Rohrsetzer Sándor: Makromolekulák és szolrészecskék kölcsönhatása 33
Tar Ildikó: Kolloidkémiai tanulmányok alumínium-oxid-hidroxid géleken 49

Összefoglaló értekezések

Lásztity Radomir: A sikérfehérjék kémiai szerkezete és reológiai sajátságai közötti összefüggések 67
Bartók Mihály: A négytagú gyűrűs éterek előállítása, termikus bomlásuk és kontakt katalitikus átalakulásaik vizsgálata 79
Korányi György: A nukleáris sugárzások és az üveg 93
Fejes Pál: A reakciókinetikai kutatás nemzetközi és hazai helyzetéről 107

Az Osztály hírei 121

Beszámolók

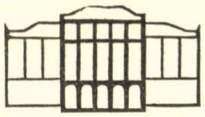
Solymosi Frigyes: Beszámoló lengyelországi tanulmányutamról 126
Szekerke Mária: Beszámoló angliai tanulmányutamról 127

Könyvbírálatok

Takács Vilmos: Bírálat Dersi Gyuláné: Kémiai Útmutató c. könyvéről 131
Náray-Szabó István: Bírálat Lengyel Béla, Boksay Zoltán és Csákvári Béla: A szilikátüvegek elektromos tulajdonságai c. könyvéről 133

Megjelent 1967. július 25-én

Index: 26.497



Kémiai Közlemények

28 kötet 2

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1967

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

28. KÖTET 2. SZÁM

Szerkeszti
LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

BOGNÁR REZSŐ, BRUCKNER GYŐZŐ, CSŰRÖS ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, ERDEY-GRÚZ TIBOR, FÖLDI ZOLTÁN, FREUND MIHÁLY, GERECS ÁRPÁD, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, KISS ÁRPÁD, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PROSZT JÁNOS, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

Technikai szerkesztők
FINÁLY ISTVÁN és CSÁKVÁRI BÉLA

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában négy füzetből áll. Évente általában két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló értekezések, az Osztály és Bizottságai munkájáról szóló beszámolók és értékelések, egy-egy intézmény kutatómunkájáról szóló összefoglaló ismertetések, tanulmányúti beszámolók, könyvbírálatok stb. kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 26. kötet 461—462. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest VIII., Múzeum körút 6—8. címre kell beküldeni.

A kiadó a szerzőnek díjtalanul küld ötven különlenyomatot.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként belföldi címre 40 forint, külföldi címre 60 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (Budapest V,.Alkotmány u. 21. Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 05-915-111-46), külföldi megrendelések a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat (Budapest I., Fő utca 32. — Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 43-790-057-181) útján eszközölhetők.

A MAGYAR KÉMIAI ELNEVEZÉS ÉS HELYESÍRÁS SZABÁLYAI

(megjelentek az MTA Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei 17. kötet, 1—4. számában 1962-ben) kiegészítésre és új kiadásra kerül.

A kiegészítés — *az alapelvek változatlanul hagyása mellett* — tartalmazni fogja a Tiszta és Alkalmazott Kémia Nemzetközi Uniója (IUPAC) által 1962 óta jóváhagyott nómenklatúrát, valamint más, az eddig még magyarul nem szabályozott kémiai jelölési és helyesírási kérdéseket.

Kérjük mindazokat, akiknek a nómenklatúrával és a kémiai helyesírással kapcsolatban a használat során problémáik merültek fel (pl. nem egyértelmű fogalmazás, elvi ellentmondás, hiányos definíciók, értelemzavaró sajtóhibák, nem szabályozott helyesírási kérdések), észrevételeiket és javaslataikat 1967. december 31-ig írásban közöljék FODOR JÓZSEFNÉval — az MTA Kémiai Tudományok Osztálya Nómenklatúra és Helyesírási Bizottságának a titkárával — (Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszék, Bp., VIII., Puskin u. 11—13.).

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA NAGYGYŰLÉSE

1967. május 2—5

A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA VEZETŐSÉGÉNEK BESZÁMOLÓJA

1967. május 2

PEPTIDKÉMIAI KUTATÁSOK

TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAK A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA ÉS A BIOLÓGIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA KÖZÖS RENDEZÉSÉBEN

1967. május 4

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA 1967. ÉVI NAGYGYŰLÉSE KERETÉBEN 1967. MÁJUS 2-ÁN TARTOTT NYILVÁNOS OSZTÁLYÜLÉS

AZ OSZTÁLYVEZETŐSÉG BESZÁMOLÓJA

LENGYEL BÉLA

akadémikus, osztálytitkár

Az ez idei közgyűléssel lejár az Osztály tisztségviselőinek és így az Osztályvezetőségnek is a megbízatása. Ezért ezt az utolsó alkalmat arra kívánjuk felhasználni, hogy beszámoljunk az Osztály hároméves működéséről és a végzett munka értékelése alapján oly következtetéseket vonjunk le, melyek segítségére lehetnek az új Osztályvezetőségnek a jövő ciklus feladatainak kijelölésében és ellátásában.

Az Akadémia tevékenysége, jellege folytán, többrétű. Egyrészt — s tegyük hozzá elsősorban — a tudományt kell művelnie, kutatómunkásságot kell kifejtenie saját és egyre fejlődő kutatóhálózatában, másrészt el kell látnia tudománypolitikai, tudományszervezési, tudományirányítási feladatokat, mely utóbbiak túlmennek az Akadémia keretein, mivel az Akadémiának az alapkutatások vonatkozásában az egész országban folyó munka felett őrködnie kell.

Ebből következően az alábbiakban arról kívánunk számot adni, hogy a most lejáró szakaszban

I. az Osztály kutatóhelyein folyó tudományos munka milyen eredményeket hozott,

II. ezek elérése érdekében és egyéb feladatainak ellátása terén az Osztály milyen testületi tevékenységet fejtett ki,

III. milyen lépéseket sikerült tenni abban az irányban, hogy az Osztály az országban folyó összes kémiai alapkutatás legfőbb tudományos fóruma legyen.

I.

A hároméves beszámolási periódus természetesen igen rövid ahhoz, hogy a kémiai tudományok területén végzett kutatásokat, azok hosszabb távlatából kiszakítva, kellő alapossággal lehessen értékelni és ez a beszámoló — bár nem lesz rövid — nem ad lehetőséget arra sem, hogy a tudományos munka teljes spektrumáról adhassunk áttekintést. E tekintetben legyen szabad e Beszámoló mellékletére utalnom, amely — hozzávéve az elmúlt két év beszámolóihoz kiegészítésként csatolt és a Kémiai Közleményekben annak idején közzétett anyagokat — részleteiben is feltárja mindazt a munkát és eredményt, amelyet az Osztály kutatóhálózatában elérni sikerült. Erre támaszkodva levonható az a

következtetés, hogy a kutatás — a múltra visszanyúló és a jövő perspektívájára tekintő folyamatában — az elmúlt három évben általában megfelelően haladt.

Ezen túlmenően azonban az Osztályvezetőség szükségesnek ítélte, hogy kiemeljen és részletesebb elemzés tárgyává tegyen néhány olyan tudományágazatot, amelyek — a nemzetközi fejlődés szintjét és irányzatait is figyelembe véve — kimagasló eredményeik vagy elmaradottságuk, vagy a feléjük irányuló és a jövő feladatait is megszabó társadalmi igény folytán különös figyelmet érdemelnek. Ily részterületekként az Osztályvezetőség a szerves kémia egyes témáit, a polimerkémiát, a reakciókinetikát és katalízist, a műszeres analitikát, végül a műszaki kémiát jelölte meg.

A *szerves kémiai* kutatásokat az 1964. évi közgyűlés a kiemelt kutatások közé sorolta. Az Osztály a szerves kémia óriási területéről három témacsoportot választott ki, melyeket a személyi és anyagi erők fokozott koncentrálásával tartott fejlesztendőnek. Ezek: a peptidkémia, mely biológiai vonatkozásai miatt is különösen jelentős; az elméleti szerves kémia, mely fundamentális jellegénél fogva fontos; végül a petrolkémia, amely eddig nem szerepelt kellő súllyal az akadémiai kémiai alapkutatások tematikájában.

A *peptidkémia* egyre inkább kerül a nemzetközi érdeklődés előterébe és e területen világszerte magas szintű kutatómunka folyik. A hazai kutatás központja és összefogója a Peptidkémiai Kutató Csoport, amely az elmúlt periódusban egyik legjelentősebb kutatási eredményét a Gyógyszerkutató Intézet és a Kőbányai Gyógyszerárugyár egy-egy kutatórészlegével szoros együttműködésben érte el. E kollektív munka folyamán megvalósították a β-kortikotropin 28 aminosavrészből álló, biológiailag aktív fragmensének biztonsággal reprodukálható szintézisét, továbbá felderítették az N-terminálistól számított 15-tagú polipeptidtől a 21-tagúig terjedő fragmens-sorozat mindegyik tagját. E szintetikus termékek a peptidláncszerkezet és biológiai aktivitás összefüggésének alapos tanulmányozását teszik lehetővé. Ezek az eredmények arról tanúskodnak, hogy a bonyolult polipeptidek szintézise terén a hazai kutatás neves külföldi kutatócsoportok teljesítményével egyenértékű eredmények elérésére képes.

A peptidkémiai kutatások fontosabb eredményeihez tartozik még a sztereoizomer γ-poliglutaminsavak jobb hozamú szintézisének, továbbá a 3—7 tagú sztereoizomer γ-oligo-glutaminsavak első szintézisének a megvalósítása. E szintetikus termékek rotációs diszperziójának összehasonlító vizsgálata alapján a γ-poli-D-glutaminsav konformációjára biztonsággal lehetett következtetni.

Megvalósították továbbá trifunkciós aminosavak és ilyen aminosavrészeket tartalmazó di- és polipeptidek, valamint fehérjék citoaktív csoportokat tartalmazó származékainak a szintézisét. Az idevágó vizsgálatok egy részét a Chester Beatty Institute-tal (London) kooperálva végezték el.

Sikerült a metionin-peptidek karbobenzoxi-védőcsoportjának hidrogenolitikus hasítására alkalmas módszert találni, s ezzel ilyen peptidek szintézisében régóta fennálló akadályt hárítottak el. Végül több speciális mikroanalitikai eljárást dolgoztak ki peptidek és ezek szintézisében szereplő intermedierek funkciós csoportjainak a meghatározására.

Az elméleti szerves kémia szerteágazó területéről a finomszerkezeti, térszerkezeti és a reakcióképesség okainak felderítését célzó kutatásokat emelte ki az Osztály. Ilyen jellegű kutatásokat főleg a Központi Kémiai Kutató Intézetben (KKKI) végeztek, ezenkívül több akadémiai szerves kémiai kutatócsoport is foglalkozott egy-egy elméleti szerves kémiai témával. Ez érthető is, ha figyelembe vesszük azt, hogy a korszerű elméleti szerves kémiai szemlélet a szerves kémiának bármelyik részterületén végzett kutatások útmutatójaként szolgálhat. Egy-két elméleti szerves kémiai kérdést más intézetekkel, pl. az Izotóp Intézettel, továbbá a Pármai Egyetem Fizikai Kémiai Intézetével együttműködve oldottak meg kutatóink. Általában preparatív, kinetikus, izotópos, spektroszkópos és más fizikai módszerek, mint pl. egy-két esetben a röntgendiffrakciós módszer, jutottak fontos szerephez finomszerkezeti kérdések eldöntésében, illetve reakciómechanizmusok megállapításában.

A jelentősebb eredmények a következők. Felderítették az N—H . . . N kelátrendszert tartalmazó vegyületek ciklodehidrogénezési reakciójának mechanizmusát, s ennek ismeretében módszert dolgoztak ki eddig ismeretlen heteroaromás kondenzált gyűrűrendszerek szintézisére. Stabilis benzoldiazonium-fluoroboráttal vizsgálták a vízmentes közegben lejátszódó azokapcsolási folyamatok mechanizmusát, s ennek kapcsán felismerték a Schiff-bázisokból nyert orto-azoszármazékok kondenzált gyűrűs imidazol-származékokhoz vezető új gyűrűzáródási reakcióját. Felderítették az organikus azidok és acetilének között lejátszódó, triazolokhoz vezető cikloaddíció mechanizmusát és ennek alapján megvonták a dipoláris cikloaddíció négycentrumos mechanizmusának határait, továbbá megállapították az azidocsoport öttagú kelátot képező készségét. Első ízben építettek fel kristályos antipód N. N'-diglikozil-karbodiimideket és optikai forgatóképességük alapján megállapították a karbodiimid-kötésrendszernek a merev allén-kötésrendszertől eltérő sajátságát. Új módszert dolgoztak ki optikailag aktív diolok és aminoalkoholok konformációjának, illetve abszolút konfigurációjának a meghatározására. Mélyrehatóan tanulmányozták a Grignard-reagensekkel végrehajtott szubsztitúciós reakciók mechanizmusát és sztereokémiáját. Számos példával igazolták, hogy az oxovegyületek és alumínium-alkoholátok reakciójában a hidridion átadásának folyamata alkalmas a ketonok és alkoholok finomszerkezetének a megállapítására. Felderítették a pirolitikus ketonképződésnek, továbbá a Dakin—West-reakciónak, az izocianátok és karbonsavanhidridek reakciójának, valamint számos átacilezési folyamatnak a mechanizmusát, megvilágították a cikloalkán keletkezésének okát a Darzen—Nenitzescu-reakció folya-

mán. Igazolták, hogy a dimetil-szulfoxid alkilhaloidos alkilezésekor S-trialkil származékok keletkeznek. Felderítették a szulfil-iminek képződéséhez vezető Mann—Pope-kondenzáció alapvonásait, bebizonyították szulfil-iminekben a delokalizált SNS $d\pi$-kötésrendszer felépítését és megvilágították e vegyületekben a szerkezeti tényezők befolyását az elektroneloszlásra és a konformációra.

A *petrolkémiai* kutatások szükségességét az indokolja, hogy a hazai szerves vegyipari távlati fejlesztés jórészt a kőolaj és földgáz nyersanyagbázisára kíván támaszkodni. A Veszprémi Vegyipari Egyetem Szerves Kémiai Tanszékén 1965 szeptemberében létesített Akadémiai Petrolkémiai Kutató Csoport természetesen csak az első tapogatódzó lépéseknél tart és az átmeneti fémek organikus vegyületei katalitikus hatásának vizsgálatát tűzte ki első feladatul az olefinek hidrogénezésére és alkilcseréjére, ahol az első értékes eredmények már mutatkoznak.

A *polimerkémia* a szerves kémiával rokon tudományágazat annyiban, hogy a kiindulási monomerek túlnyomórészben — bár nem kizárólag — szerves vegyületek. Elméleti, fizikai kémiai szempontból vett fontossága mellett gyakorlati jelentősége közismert. A műanyagipar és vele párhuzamosan a műanyagkémia világszerte igen lendületesen fejlődik. Hazai műanyaggyártásunk volumene az előző ötéves tervben megkétszereződött, a jelen ötéves tervben pedig előreláthatólag megháromszorozódik. Ez igényli az intenzív alapkutatást, melyben — az e célra szervezett ipari kutatóintézet mellett — akadémiai kutatóhelyek is részt vállalnak. Az akadémiai és az ipari kutatás között máris szoros együttműködés alakult ki a kutatási eredmények értelmezése, értékelése terén. Az akadémiai kutatás egyes eredményeire ma már az ipari kutatás is támaszkodik és megfordítva.

A polimerkémia területén a kutatások a polireakciók (polimerizáció, depolimerizáció és degradáció), továbbá a polimerek fizikai kémiai tulajdonságai és a szerkezeti tényezők közötti összefüggések tanulmányozására irányultak.

A gyökös polimerizáció vizsgálata világszerte viszonylag egyenletes ütemben folyik. Ennek ellenére is csak kevés, reakciókinetikai szempontból megbízható adat található az irodalomban. Bár a gyökös polimerizáció fontos modellfolyamat a szerkezet és reakcióképesség közötti általános elmélet számára, az eddigi eredmények meglehetősen szegények. A reakcióképesség elmélete egyelőre még csak az észlelt tendenciák elméleti értelmezésével próbálkozik. A heterogén fázisú gyökpolimerizáció iránt az utóbbi időben újra megnőtt az érdeklődés, miután ezzel a módszerrel lehet a legjobb elektromos tulajdonságú polimereket előállítani.

E területen a KKKI-ben főként az inhibiciós elemi reakció kinetikájának és mechanizmusának a felderítésével foglalkoztak. Két lényeges eredmény emelhető ki: 1. a nem-boltzmanni energiaeloszlású anyagi láncok felismerése (ún. forró gyök hipotézis), 2. az általános gyökös reakcióképesség elmélete

szempontjából fontos kérdések (az aktiválási energia és a reakcióhő kapcsolata, az aktiválási energia és a preexponens összefüggése, nem-adiabatikus reakciók tanulmányozása) sikeres vizsgálata.

Jelentős előrelépést jelentett e folyamatok mechanizmusának tanulmányozása szempontjából az ESR-módszer bevezetése, amely lehetővé teszi a folyamatok köztitermékeinek közvetlen tanulmányozását. E módszerrel elsősorban az inhibiciós reakciók mechanizmusát sikerült egyértelműen tisztázni, bár ezzel néhány más folyamat (láncátvitel, heterogén polimerizáció, gél-effektus) is vizsgálható. A köztitermék-gyökök elektronszerkezetének tanulmányozása gyökkémiai szempontból is érdeklődésre tarthat számot.

A szilárd fázisú, sugárzással iniciált polimerizáció intenzív vizsgálatának fontosságára rávilágít, hogy a világon több helyen jónevű tudományos iskolák fordultak a kérdés kutatása felé. E munkába szerény erővel a KKKI is bekapcsolódott.

Vizsgálták a szilárd fázisú polimerizációs folyamatok kinetikáját meghatározó tényezőket; több esetben sikerült e folyamatokat általánosan kinetikailag leírni és a kísérletileg nyert eredményeket értelmezni.

A polimerek degradációja iparilag rendkívül fontos, mert összefügg a polimerek stabilitásának biztosításával, illetőleg fokozásával. Míg korábban a degradációs kutatások jellegében főként az ipari vonatkozás dominált, utóbbi időben már értékes eredményeket lehet elkönyvelni az elméleti kémia számára is. A hazai kutatások eddig rendkívül szerény keretek között folytak, de felismerve az idevonatkozó fundamentális kutatás szükségességét, a beszámolási periódusban sikerült kialakítani a polimer degradáció egzakt kutatásának hazai magvát egyrészt a KKKI-ben a NIM aktív támogatásával, másrészt a Szervetlen Kémiai Kutató Csoportban, több szovjet akadémiai kutatóintézettel együttműködve.

A polimerek fizikai kémiai tulajdonságai és szerkezete közötti összefüggések vizsgálatának színhelye a Kémiai Szerkezeti Kutató Laboratórium, ahol a makromolekulák oldatainak szerkezetét és tulajdonságát tanulmányozták. E kutatások célja az ún. kizárt térfogat effektusok vizsgálata. A polimeroldatokban fellépő inter- és intramolekuláris kölcsönhatások erősen befolyásolják a polimermolekulák átlagos dimenzióit, ez a jellemző pedig szoros kapcsolatban áll a polimerek makroszkópikus sajátságaival. A főtémához kapcsolódóan vizsgálatok folytak a polidiszperzitás és elágazás tisztázására is. Modellanyagként különböző típusú szilícium- és szénvázas polimereket használtak. Módszerek: ultracentrifugás ülepítés, fényszóródásmérés, diffúziós állandó meghatározás, viszkozitásmérés és kisszögű röntgenszórás.

A polimerek fizikai tulajdonságai közül fontos lenne a mechanikai sajátságok vizsgálata is, mert ezek jelentékeny szerepet játszanak a műanyagok céltudatos felhasználása szempontjából. Ilyen alapkutatás-jellegű munka akadémiai kutatóhelyen azonban gyakorlatilag sehol sem folyik.

A *fizikai kémiai kutatás* nemzetközi helyzetére az a jellemző, hogy amíg a XX. század első felét a termodinamikai kutatások uralták, a század második felében a kinetikai kutatások nyomultak előtérbe. Ebben a változásban vezető szerepet játszik az operatív lehetőségek hallatlan arányú növekedése, de hozzájárult a kvantumkémia fejlődése, valamint az elektronikus számológépek megjelenése is. A *kinetikai kutatások* központjában világviszonylatban az elemi lépések, elemi folyamatok tanulmányozása áll.

A gázkinetikai elméleti kutatásokat világszerte az átmeneti állapot elméletének egyre nagyobb arányú elterjedése jellemzi. Az elemi gázreakciók vizsgálatának ugrásszerű fellendülése összefügg a mikroanalitikai módszerek fejlődésével és széleskörű elterjedésével. Az új kísérleti eljárások módot adtak atomok és gyökök vizsgálatára, a gerjesztett állapot tanulmányozására és lehetővé tették gyors reakciók kísérleti vizsgálatát is.

A hazai gázkinetikai kutatások, mint a reakciósebességet meghatározó alapvető tényezők vizsgálata, valamint az irreverzibilis termodinamika és reakciókinetika összefüggéseinek felderítése, főként komplex kinetikai rendszerekkel kapcsolatosak. Kísérleti vizsgálatok folynak termikus bomlások, halogén-addíciós reakciók, fotolitikus reakciók, valamint telített és telítetlen szénhidrogének oxidációs reakcióinak területén.

A Reakciókinetikai Kutató Csoportban extrém tisztaságú és precizitású technika segítségével sikerült a trifluor-toluol pirolízisének néhány elemi lépését tisztázni. Befejezték az elemi gázreakciók Arrhenius paramétereinek összegyűjtését. A kísérleti adatokat a reakció „külső" és „belső" jellemzői alapján csoportokba sorolták és a reakciókat kísérő entalpia- és entrópia-változások alapján következtetéseket vontak le a bomlási reakciók átmeneti állapotának szerkezetére, az aktivált komplex merevségére. Megállapították, hogy az átmeneti komplex jellemző konfigurációja lényegében meghatározza az aktiválási entrópia és ezzel együtt a preexponenciális faktor értékét. A propilaldehid termikus bomlásával kapcsolatos vizsgálatok során elemi reakciókat leíró lépésekből levezették a bruttó sebességi egyenletet.

A kutatások eredménye fokozható lenne, ha a nemzetközi fejlődéshez felzárkózva, hazánkban is mindinkább előtérbe kerülne az elemi reakciók vizsgálata. Ennek legfőbb akadályát a költséges berendezések hiánya jelenti.

Az oldatkinetikai kutatások főbb irányai világviszonylatban: a sav-bázis reakciók területén a proton-transzfer elemi lépéseinek megállapítása, a sav-bázis katalízis interpretálása és a Hammett-függvény alkalmazása, továbbá a szabad gyökök reakcióinak tanulmányozása és ezen belül a sugárhatáskémiai kutatások. Új színt jelent az oldatkinetika területén a komplexképződési reakciók kinetikájának tanulmányozása.

A hazai oldatkinetikai kutatás — hagyományos módszerekkel — az alábbi területeken folyik: oxidációs-redukciós reakciókban az oldatfázisú hidrogénezés mechanizmusának felderítése, peroxivegyületek reakcióinak tanulmányo-

zása továbbá az elektron-spinrezonancia módszerének alkalmazása. A KKKI-ben a hidrogén homogén aktivátorainak vizsgálata során több oldalról bizonyították, hogy a kobalt(II)-pentacianid-ion a heterogén katalizátorok homogén analógjának mutatkozik, és megállapították a hidrogénhordozó komplex szerkezetét is.

A hazai oldatkinetikai kutatások egy része — a kisebb anyagi ráfordítással beszerezhető kutatási eszközök hiánya miatt is — annak a veszélynek van kitéve, hogy egysíkúvá válik. Nincs megoldva az oldatkinetika területén dolgozó kutatók szervezeti összefogása sem.

A szilárd fázisú reakciók kinetikájának vizsgálatában a kutatás fő iránya a reakcióképesség és a hibahelyek közötti összefüggés tanulmányozása. A hazai kutatások elsősorban a spinellképződés mechanizmusának, valamint különböző gázoknak a szilárd anyagok bomlására, illetőleg a spinellképződés sebességére gyakorolt hatása tisztázására folynak. A Reakciókinetikai Kutató Csoportban eredményes vizsgálatok folytak a klór-oxisav-sók termikus stabilitásának meghatározására. Megállapították, hogy a klorátok bomlásának sebességmeghatározó lépése a Cl—O kötés szétszakadása. Befejeződtek a kloritek, klorátok és perklorátok szilárd fázisban végbemenő bomlására és diszproporcionálódására irányuló vizsgálatok.

A *katalíziskutatást* forradalmasító, új elméleti eredmények az utóbbi időben nem születtek. A félvezető elméletben elért jelentős előrehaladás hozta magával, hogy a katalíziskutatás súlypontja a fémekről a félvezetők és szigetelők katalitikus sajátságainak vizsgálata irányába tevődött át. A katalitikus reakciók sebességének kinetikai formulázása terén a fejlődés — új, tömörségre törekvő formalisztikai próbálkozásokat leszámítva — átmenetileg holtpontra jutott. Különösen komplexkinetikai rendszereknél egyre inkább tért hódít az a felismerés, hogy a kinetikai vizsgálatok eredményeit a folyamat kemizmusáról tájékoztató módszerek eredményeivel kell egybevetni. A katalízis új módszertanának élvonalába tartoznak a szorbeált anyag mennyiségének és minőségének katalízis közbeni meghatározására irányuló munkák, továbbá a tranzienciák és az időben gyorsan végbemenő folyamatok vizsgálata. Jellemző a nagy műszerek fokozódó térhódítása.

A fémkatalízis területén a KKKI-ben — folytatva a víz mint poláris közeg hatásának tanulmányozását a fém (Pt, Pd, Ni) katalizátorokon végbemenő katalitikus hidrogénezésre — megállapították, hogy a vegyületek bizonyos csoportjánál ionos mechanizmus is létezik. A vizsgálatokat kiterjesztették oxidációs folyamatokra is. Ennek alapján szabadalmat kaptak a C-vitamin gyártás egyik lépésének elektrokémiai kivitelezésére.

Az alumino-szilikátokon és egyéb „savas" katalizátorokon a szénhidrogének izomerizációs, polimerizációs, krakkolási és hidrogénátadási reakcióinak kinetikai vizsgálata hozott számos új eredményt, elősegítve a felületi savasság és katalitikus aktivitás közötti összefüggés pontosabb felderítését.

A Reakciókinetikai Kutató Csoportban a hangyasav és a dinitrogén-oxid bomlási reakciójával kapcsolatban összehasonlították a katalizátorként felhasznált félvezető-oxidok elektromos sajátságait és katalitikus aktivitását. Az ennek során elért eredmények elméletileg is jelentősek.

A hazai kutatásokat az ipar szempontjából értékelve, rá kell mutatni arra, hogy jelentős anyagi eszközök és tárgyi előfeltételek hiányában a hazai kinetikai kutatásoktól nagyobb jelentőségű ipari eljárások kifejlesztését aligha lehet várni. Elsősorban a szénhidrogénkémia az a terület, ahol a kinetikai kutatásban elért eredmények a távolabbi jövőben ipari szempontból is érdeklődésre tarthatnak számot.

Az analitikai kémiában a *műszeres analízis* elterjedésével az utolsó két évtizedben csendes forradalomnak nevezhető változás ment végbe, mert a műszeres módszerek sok területen rohamosan előretörtek. Ez a fejlődés a hazai kutatásra is rányomta bélyegét, amit csak támogatott, hogy az anyagvizsgálat terén az ipar egyre fokozódó igényekkel jelentkezett, ezért az Osztály kutatóhelyein a legjelentősebbek elsősorban az ilyen jellegű alapkutatások voltak.

E kutatások természetesen zömmel a Műszaki Analitikai Kémiai Kutató-Csoportban és a Kvantitatív Analitikai Kémiai Kutató Csoportban folytak, de értek el figyelemre méltó eredményeket a KKKI-ben, a KFKI-ben és a Szervetlen Kémiai Kutató Csoportban is.

Bár a kutatás főként a különféle műszeres analitikai módszerek fejlesztésére és alkalmazására irányult, jelentékeny a műszerkonstrukció terén végzett munka is, aminek eredményeképpen több iparilag is hasznosítható — eddig főként külföldről beszerezhető — műszer építését fejezték be, illetve fejlesztették tovább a már korábban kidolgozott, a termelésbe átvett és külföldön is sikert elért műszereket.

A termikus módszerek fejlesztése területén számos ipari jelentőségű szervetlen és szerves termék derivatográfiás elemzését végezték el. Vizsgálták az alkálisók hőbomlását, valamint az analitikai csapadékok tisztaságát kombinált derivatográfiás és elektronmikroszkópos eljárással. A derivatográf alkalmazásaként foglalkoztak oxidok és hidroxidok bomlási reakcióinak vizsgálatával, amelyeket infravörös spektroszkópai módszerekkel is kiegészítettek.

A gázkromatográfiában új elveken alapuló gázkromatográfiás eljárások kidolgozása valósult meg és sikerült számos szilíciumorganikus vegyület gázkromatográfiás elemzését megoldani.

A polarográfiás módszer alkalmazása terén is több új eredmény született. Így a szénpasztaelektródok voltammetriás felhasználásával módszert dolgoztak ki a mangán- és vas(II)-cianid-ionok meghatározására és eredményesen alkalmazták a polarográfiát ioncserés folyamatok detektálására.

Az emissziós színképelemzés fejlesztése hazánkban már nem csekély hagyományokra tekint vissza. A mennyiségi spektrográfiás elemzések területén kidolgozták a hazánkban kifejlesztett 1-transzformációs eljárás elméletét

és széles körű alkalmazását, elsősorban a látható színképtartományban végzett mennyiségi elemzésekhez. Eredményesen foglalkoztak továbbá a forgószénkorongos oldatos színképelemzési eljárással kénsavas közegben történő nyomelemvizsgálatokkal. Új módszerekhez jutottak el nagytisztaságú anyagok, oldatok és porok szennyezéseinek spektrográfiás meghatározására, mint amilyen pl. az ún. tányérelektródos eljárás. Foglalkoztak a fotográfiás fénymérés elvi problémáival, a kiszorításos lángreakciókkal, valamint nemesfémeknek az atomabszorpciós spektroszkópia segítségével történő meghatározásával. Összehasonlító méréseket végeztek a spektrográfiás és az aktivációs analízis teljesítőképessége — érzékenysége és pontossága — között.

Az abszorpciós spektroszkópiai módszerrel igen kis mennyiségű kobalt mérésére dolgoztak ki spektrofotometriás eljárást, vegyes komplexek segítségével. Vizsgálták a nemvizes közegben működő sav-bázis indikátorok egyensúlyait és a jelenlétükben végzett titrálások pontosságát.

Tömegspektroszkópiás mérési módszert fejlesztettek ki a szén, az oxigén és a kén természetes izotópösszetételének meghatározására, ami elsősorban geológiai szempontból hozott új eredményeket.

Az izotópok alkalmazása az analitikában számos új eredményre vezetett. Így a csapadékcseréléses mikroreakciók területén halogenideket és I. osztályú kationokat határoztak meg nyomjelzett reagensekkel. A nagytisztaságú anyagok szennyeződés-vizsgálatára alkalmas neutronaktivációs módszereket dolgoztak ki és foglalkoztak a radiometriás titrálások elvi és gyakorlati problémáival. Atmoszferikus eljárásokat fejlesztettek ki ^{14}C-vel, ^{35}S-sel, ill. tríciummal jelzett szerves vegyületek gázfázisban történő aktivitásmérésére. Ez utóbbihoz a vízgázreakciók felhasználásával megteremtették az automatizálás feltételeit.

A neutronaktivációs eljárással számos félvezető tisztaságú anyag analitikai vizsgálatát végezték el, és új módszerekkel határozták meg kőzetek nyomelemtartalmát, továbbá uránvegyületek reaktortisztaságának ellenőrzését.

A műszerépítés, illetve -fejlesztés terén meg kell említeni a derivatográfnak a vizsgálatok szelektivitását növelő mintatartóval és gázatmoszférában történő mérésekhez alkalmas adapterrel való kiegészítését, a spektrográfiás célokat szolgáló kiértékelő készülékeket és új stabilizált ívgerjesztőt. Szerkesztettek továbbá automata mágneses mérleget és lineáris hőmérsékletprogramozó berendezést, új akvamétert és a gázkromatográfiás detektáláshoz elvileg új pneumatikus gázelemző készüléket. Megvalósították az MA 1 típusú neutrongenerátort és építettek egy repülési idő-tömegspektrométert.

Bár a fent vázolt eredmények a műszeres analízis területén elérik a nemzetközi színvonalat, akadálya a további fejlődésnek az ún. import-nagyműszerek vonalán mutatkozó nem csekély lemaradás, az alkatrészellátás, valamint a szervizkérdés még megoldatlan problémái, az import vegyszerellátás nehézségei és általában a beszerzések vontatottsága.

Az analitikai kémia természeténél fogva igen széles körben hat és vele szemben az egyéb kutatóintézmények és az ipar is sok irányú igénnyel lépnek fel. Az ebből folyó kapcsolatok az akadémiai kutatóhelyek és egyéb intézmények között egészségesen fejlődnek, minek eredményeképpen a kutatás gyümölcsei talán ezen a területen konvertálhatók legközvetlenebbül gyakorlati felhasználássá.

A *műszaki kémia* egzakt művelése új tudományág. Ennek következménye, hogy a műszaki kémiai kutatás világszerte csak rövid múltra tekinthet vissza, és kevés az olyan intézet, amely kifejezetten ezzel foglalkozik. Ugyanakkor a vegyipar világszerte a leggyorsabban fejlődő iparág. A tudomány és technika egyre mélyebb összefonódásában tehát a kémiai kutatást nem lehet annak műszaki vonatkozásaitól elválasztani.

E helyzet felismerése vezetett arra, hogy az Akadémia hat évvel ezelőtt a Műszaki Kémiai Kutató Intézet (MÜKKI) megalapításával megteremtette a korszerű műszaki kémiai alapkutatás hazai bázisát. E rövid idő konkrét kutatási eredményekben természetesen még nem hozhatott sokat és kiemelkedőt, mert első feladatként a műszaki kémia elhatárolása tekintetében világszerte uralkodó bizonytalanság kiküszöbölése jelentkezett. Ezért a kezdeti munka jelentős része arra fordítódott, hogy sikerüljön a tudományágazat helyes körvonalait, valamint súlypontjait kialakítani.

E tekintetben a műszaki kémia három fő fejezete domborodott ki:

a művelettan, vagyis az egységműveletek és egységfolyamatok, illetve az ezekkel szorosan összefüggő vegyipari géptan,

az eljárástan, amely az egyes egységműveletek megvalósításának módszerével foglalkozik,

a folyamattan, vagyis a teljes gyártási menetek (technológiai folyamatok) tudománya, amely mint ilyen a két előbbinek a szintézise.

E három fejezet messzemenő kölcsönhatásban áll egymással. Közülük azonban az elsőnek már hosszú kutatási múltja van, s így a kutatásokban a hangsúly természetesen a jóval fiatalabb és rendszeresen sem nálunk, sem külföldön még nem művelt eljárástanra, valamint a nálunk folyamattannak nevezett, külföldön system engineering-nek mondott fejezetre és az általános kémiai technológia törvényszerűségeire helyeződött.

Az eljárástanban főként az intenzív eljárások vizsgálatával és azok elméletével foglalkoztak, vagyis azzal, hogyan lehet a legkedvezőbb fajlagos kihozatalt és előállítási költséget eredményező, optimális megvalósítást elérni. Ennek érdekében tisztázni kellett a vizsgált művelet mechanizmusát, felállítani annak fizikai, majd matematikai modelljét, kidolgozni a standard mérési módszereket az intenzív eljárás lényeges paramétereinek folyamatos és kellő pontosságú mérésére a megfelelő szabályozó berendezésekkel együtt. A mérésekkel igazolt elmélet segítségével kialakult optimálási számítási metodika ezután felhasználható a tervezés és üzemeltetés céljaira.

A kutatómunka e tagozódását mutatják a fluidizációval kapcsolatban végzett vizsgálatok. A fluidizáció áramlási és anyagátadási törvényszerűségeiből kiindulva sikerült oly modellhez jutni, amely minden befolyásoló tényezőt megfelelő helyen és megfelelő súllyal tartalmaz. A felállított elmélet és az ezzel összefüggő mérések alapján elkészült egy olyan cél-laboratórium, amely a fluidizáció minden lényeges változójának kimérésére alkalmas és kidolgozhatóvá vált egy olyan digitális számológépre készült program, amellyel fluidizációs műveletet végző készülékek optimális méretezése és ugyancsak optimális üzemeltetési körülményei számítható.

A folyamattannal kapcsolatban elméleti kutatás folyt. Sikerült néhány általános érvényű alapösszefüggés megállapítása, mint amilyenek pl. a technológiai exponenciális ártörvény, a növekvő fajlagos kihozatal ugyancsak exponenciális fejlődéstörvénye stb. A teljes gyártásfolyamatok gráf-elméleti vizsgálatával megállapították, hogy a hagyományos folyamatábrák egymással nem hasonlíthatók össze. Az összehasonlíthatóság elérésére azok geometriai lényegét lehetett csak megtartani. Ilyen értelemben minden összetett folyamat egy sajátos matematikai gráfnak felel meg. Foglalkoztak azzal, hogy melyek az ilyen jellegű gráfok jellemző elemei és milyen alapcsoportokra oszthatók fel.

A műszaki kémiában fokozottabban jelentkezik az, hogy — bár elsősorban távlati jellegű alapkutatással foglalkozik — a népgazdasági célokat állandóan szem előtt kell tartani, sőt az alapszintű kutatás mellett konkrét ipari igények kielégítésére is sor kerül. Ilyen jellegű pl. a habosító eljárással kapcsolatos kutatás, amely iparilag hazánkban három variációban is megvalósult, sőt a fluidizációs vas-oxid-vörös eljárást a Szovjetunió vette át. Erre a tevékenységre utal továbbá számos megadott és több bevezetett szabadalom is.

*

Az előzőkben vázolt tudományterületek elemzéséből a jövőben követendő utat illetően máris levonható néhány következtetés. A legnagyobb figyelmet a szerves kémiai kutatási irányzatok érdemlik, annál is inkább, mert az Akadémia közgyűlése által korábban kiemelt e kutatásokat illetően az Osztály külön kötelezettséget vállalt. A peptidkémiai kutatás jelentékeny és nemzetközileg is elismert eredményei indokolják, hogy e kutatómunka hasonló folytatásának feltételei a jövőben is biztosítva legyenek. Az elméleti szerves kémiai kutatások rendkívül szerteágazó — bár eredményekben bővelkedő — tematikája felveti azt a gondolatot, hogy nem lenne-e helyes e területen egyes súlyponti kérdéseket jobban megragadni és ezek számára nagyobb koncentrálást biztosítani. Mindenképpen szükséges az éppen hogy megindult petrolkémiai kutatás erőteljes fejlesztése.

A polimerkutatást illetően nyilvánvaló, hogy az Akadémia körülményei között sem ma, sem a jövőben nem lehet arra törekedni, miszerint minden fon-

tosabb kérdéssel foglalkozzunk, ámbár lehetséges, hogy a jövőben olyan alapkutatási igények kielégítésére is gondolni kell, amely alapkutatások jelenleg ipari kutatóintézetekben folynak. Ama célkitűzés mellett, hogy az akadémiai kutatóhelyeken már folyó kutatásokat a jövőben legalább is szinten kell tartani, fejlesztendőnek látszanak a polimerek degradációjára vonatkozó és alighogy megkezdődött vizsgálatok. A polimerek fizikai és kémiai vizsgálatának vonatkozásában a kutatások eddigi lehetőségeinek biztosítása mellett indokoltnak látszik felhívni a figyelmet a mechanikai tulajdonságok kutatásának hiányára. Ilyen irányú kutatásoknak a Fizikai vagy a Műszaki Tudományok Osztálya keretében lenne a helye.

Továbbra is fejleszteni és támogatni kell a műszaki kémiai kutatást, amit a fentiekben vázolt jelentősége teljes mértékben indokol.

A kutatási beszámolóban nem esett szó az élelmiszer- és mezőgazdasági kémiáról, abból az egyszerű okból, mert ilyen kutatóhellyel az Akadémia, noha az igény évek során ismételten felmerült, nem rendelkezik. A jövő feladatának kell tekinteni e kutatási területnek az Akadémiába való bekapcsolódását és a fejlődés megindítását, amire egyébként — mint majd látni fogjuk — az alapozó lépések már megtörténtek.

Az Osztály tudományos munkásságának vizsgálata természetesen nem lenne teljes, ha nem tennénk említést azokról az ágazatokról, amelyek elemzése nem volt e Beszámoló feladata. Magától értetődő, hogy az egyéb területeken folyó munkát az eddig nyújtott keretek között tovább kell vinni: az elmúlt három év alatt nem adódott olyan tématerület, melynek művelését jelentéktelensége vagy eredménytelensége folytán meg kellett volna szüntetni.

Nem hagyhatjuk el azonban e témakört anélkül, hogy rá nem mutatnánk egy egyre fokozódó nehézségre. A kutatómunka fő irányzatai — miként az az előbbi fejtegetésekből, a kutatás hazai és nemzetközi fejlődéséből és szerkezetéből is következik — helyesek és indokoltak. A teljes kutatási spektrum azonban mint alapállás a távlati tudományos és kutatási terv kidolgozása idején — természetesen — abból tevődött össze, amivel kutatóink akkor képességeiknek, érdeklődési körüknek, lehetőségeiknek megfelelően foglalkoztak. Ezt a feltérképező jellegű alapállást már a múltban is kellett volna és a jövőben még inkább kell majd súlypontképzésnek, irányításnak követnie. Ez a feladat, bár eddig — az arra rendelt apparátus elégtelen működése miatt — nem valósult meg, a múltban azért nem vált égetővé, mert az extenzív fejlesztés szakaszában voltunk. Ez a szakasz azonban már nagyjából lezárult, tehát a súlypontképzésnek, a helyes tudománypolitikának csak akkor lehet érvényt szerezni, ha ezt valóságos tematikai átrendezéssel, tematikaváltással, az erők belső átcsoportosításával oldjuk meg és leküzdjük azt a már a kezdő és középkáderek részéről is megnyilvánuló ellenállást, amely abból folyik, hogy az első eredményeket elért témájuknál kívánnak mindvégig megmaradni. A tematikaváltással kapcsolatban mutatkozó nehézség a kérdésnek egyik fontos oldala,

a másik a minőségi cserének nevezett, de szinte csak elméletben létező káderváltás problematikája, amelyről az alábbiakban még lesz szó.

II.

Áttérve most az Osztály *testületi tevékenységének* felvázolására, elsősorban arról kell említést tennünk, hogy a *kutatóhálózat fejlesztése*, illetve szervezése terén milyen eredményekről adhatunk számot. E fejlesztésre főként az nyomja rá a bélyegét, hogy a szerves kémiai kutatások intenzifikálását szolgálta. E kutatások elősegítése érdekében megindult a KKKI II. sz. pavillonjának építése 17 millió Ft építési beruházással. Az Intézet végleges kiépítése keretében sikerült a harmadik ötéves tervbe beállítani egy kereken 70 millió Ft építési beruházással megvalósítandó épületet, amely lényegében a szerves kutatásokat szolgáló nagy szerves kémiai osztály számára fog otthont adni. Az eddig külön telephelyen működő Sztereokémiai Kutató Csoportot beolvasztottuk a KKKI-be és ennek beköltözése az Intézetbe az építés alatt álló pavilon befejezése után két éven belül várható. Ha ehhez hozzávesszük, hogy a KKKI már jelenlegi keretei között is egyre nagyobb mértékben szélesítette a szerves kémiai kutatási tematikát, ez előrelépéssel meg lehetünk elégedve.

Az Osztály másik nagy intézetének, a Műszaki Kémiai Kutató Intézetnek lényeges fejlesztését is sikerült biztosítani, amennyiben a harmadik ötéves tervben helyet kapott az Intézet veszprémi székházának felépítése, amely az Egyetem céljait is fogja szolgálni, de amely vállalkozásban az Akadémia 36 millió Ft építési beruházási kerettel vesz részt. Az építkezés még ebben az ötéves tervidőszakban meg fog indulni.

A tanszéki kutatócsoport-hálózat, aránylag szerény mennyiségi fejlesztés mellett, minőségileg is fejlődött, mert — miként arról már említés történt — a petrolkémiai alapkutatások megindítására az Osztály 1965-ben Veszprémben tanszéki kutatócsoportot létesített; ennek létszáma az elmúlt rövid idő alatt 13 főre növekedett, ebből 4 kutató.

Az Elektrokémiai Kutató Csoportot az Osztály 1966. január elsejével a Veszprémi Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékére helyezte át. Az egyes kutatóhelyek helyi telepítésében kifejezésre jut az Osztálynak az a törekvése, hogy támogassa és elősegítse egyes vidéki tudományos centrumok kifejlődését. Így elsősorban Veszprémet tekinti alkalmasnak széles körű akadémiai kutatóbázis kiépítésére.

A kutatóhálózat örvendetes módon tovább gyarapodott azáltal, hogy kormányhatározat folytán az Izotóp Intézet az Osztály felügyelete alá került. Ez intézetben már eddig is kiterjedt alapkutatás folyt és ez a jövőben sokkal szervesebben fog beilleszkedni az Osztály kutatási körébe.

A *létszámfejlesztés* — bár tempója meglassult — még mindig emelkedő tendenciát mutat. Az összes kutatóhelyek létszámállománya az 1964. évi 480

főről 1966 végére 546 főre emelkedett. Ugyanakkor az összes *költségvetés* 30 millió Ft-ról 34 millióra nőtt. A *beruházási keretek*, bár fluktuálnak, évi 20 millió körül mozogtak.

A kutatókáderek fejlődésére elsősorban a minősítettek száma ad támpontot. 1964-től 1966-ig 86-an szerezték meg a kandidátusi, 14-en pedig a kémiai tudományok doktora fokozatot. Ez utóbbiaknak kb. fele esik a szerves kémia területére. 1966 végén a kémiai tudományterület 375 minősített kutatóval rendelkezett. Az Osztály hálózatában dolgozó kutatóknak kb. 20%-a minősített, ez arány javítása kívánatosnak látszik.

A káderfejlesztés terén nehézséget okoz az, hogy a kutatók személyi állományában megmerevedés tapasztalható, nem mutatkozik fluktuálás, ez pedig akadálya a minőségi fejlesztésnek, illetve cserének. Hiba az, hogy a gyakornokok és a tudományos segédmunkatársak szinte automatikusan kerülnek státuszba, és a kutatóhelyek vezetői nem élnek vagy nem élhetnek azzal a lehetőséggel, hogy a kutatómunkára nem a legalkalmasabbnak bizonyuló fiatal kádereket másokkal cseréljék ki. A kutatóállomány természetes megújulásának egyik fő akadálya az a hibás, de eléggé uralkodó szemlélet, amely a kutatók más munkakörbe, pl. az iparba való áthelyezését megbélyegzőnek tekinti. Ez egyrészt az ipart fosztja meg magas képzettségű és ott jó teljesítményt ígérő szakemberektől, másrészt akadályozza a legcélravezetőbb káderpolitika kibontakozását. Ez a körülmény, továbbá a már említett ragaszkodás az egyes témakörökhöz jelenti a fő nehézséget a tudományos munka eddiginél hatékonyabb irányításában, új koncepciók megvalósításában.

Az Osztály testületi funkcióinak kifejtésére jelentékeny *bizottsági hálózatot* fejlesztett ki, amely az Osztályvezetőséget munkájában támogatja. 1964-ben az Osztály a bizottsági hálózatot úgy szervezte át, hogy állandó bizottságok csak a saját kutatóbázissal rendelkező tudományterületen legyenek. Ennek megfelelően számos korábbi bizottság megszűnt és a beszámolási periódus alatt négy állandó szakbizottság működött, nevezetesen a Fizikai Kémiai Bizottság 26 taggal, a Műszaki Kémiai Bizottság 14 taggal, a Szerves Kémiai Bizottság 19 taggal, végül a Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság 22 taggal. Ehhez járult a röviddel ezelőtt alakult Radiokémiai Bizottság, amelyhez a kutatóbázist az Osztályhoz került Izotóp Intézet szolgáltatja. A bizottságok tevékenységének fő területei:

1. az Osztályvezetőség támogatása a bizottsághoz tartozó kutatóhelyek tudományos munkájának tervezése és ellenőrzése terén,

2. a tudományos élet ápolása és fejlesztése, a tudományterület helyzetének figyelemmel kísérése, időről időre összefoglaló beszámolók tartása, egyes konkrét témákban elért eredmények megvitatása és értékelése, külföldi kongresszusokon és tanulmányutakon résztvevők beszámoltatása,

3. vélemény-nyilvánítás az Osztályvezetőség által a bizottsághoz utalt különféle ügyekben.

A bizottságok munkájukat általában saját munkaterveik és elképzeléseik alapján hajtják végre, és az Osztály nem is törekszik e tekintetben uniformizálásra. Meg lehet állapítani, hogy ez a bizottsági rendszer igazolta a hozzáfűzött reményeket és a bizottságok nagy segítséget nyújtanak az Osztályvezetőség munkájához.

Az állandó bizottságok mellett az Osztály hathatósan fejlesztette a korábbi tapasztalatok alapján jól bevált *munkabizottsági hálózatot*. Ezek a tényleges igények alapján és különféle feladatok megoldására létrejött munkabizottságok egyre hatékonyabb fórumaivá válnak nemcsak a szakmai tudományos életnek, hanem fokozódó mértékben oldanak meg tudományszervezési feladatokat is. 1964 előtt csupán egyetlen, nevezetesen a Katalízis Munkabizottság fejtett ki érdemleges tevékenységet. Azóta számos munkabizottság szerveződött, illetve kezdte meg működését. Ezek a következők:

Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság
Elektrokémiai Munkabizottság
Élelmiszeranalitikai Munkabizottság
Élelmiszertudományi Munkabizottság
Flavonoidkémiai Munkabizottság
Gyógyszeranalitikai Munkabizottság
Kolloidkémiai Munkabizottság
Koordinációs Kémiai Munkabizottság
Műanyagkémiai Munkabizottság
Petrolkémiai Munkabizottság
Szervetlen Kémiai Technológiai Munkabizottság
Szilikátkémiai Munkabizottság
Vegyipari Gépészeti Munkabizottság
Vegyipari Műveletek Munkabizottság

E munkabizottságok jórésze a közelmúltban alakult, konkrét munkakifejtést tőlük természetesen csak a jövőben lehet várni. A korábbiak közül élenjárónak kell minősíteni a legrégibb hagyományokra visszatekintő Katalízis Munkabizottság tevékenységét, igaz elismeréssel lehet szólni a Műanyagkémiai Munkabizottság működéséről és dicséretesnek kell minősíteni a csupán 1 éve alakult Kolloidkémiai Munkabizottság munkálkodását. A Petrolkémiai Munkabizottság tevékenysége nem volt olyan intenzív, mint azt a terület fontossága megérdemelte volna, az Élelmiszeranalitikai Munkabizottság pedig, amely fontos területet ölel fel, és melynek számos feléje irányuló igényt kellett volna kielégítenie, sajnálatos módon egyáltalán nem működött.

A legújabb munkabizottságok közül ki kívánjuk emelni az alig néhány hét előtt létesült Élelmiszertudományi Munkabizottságot, melynek megalakulását igen örvendetes eseménynek tartjuk, mert ez a munkabizottság van hivatva megnyitni az utat az élelmiszer- és mezőgazdasági kémiai tudományok

művelése előtt az Osztály keretében, ami által régóta fennállott hiányosság felszámolására sikerült megtennünk az első lépést.

Az Osztály tudományos életének hazai fórumaként — az egyes kutatóhelyek belső életén túlmenően — elsősorban a *tudományos előadások*, *viták*, *tanácskozások* színhelye tekinthető. E téren régebben az Osztály által rendezett nyilvános előadóülések játszottak fontos szerepet. Ez ülések látogatottsága azonban csökkent, viták alig alakultak ki, úgy, hogy osztályüléseken szinte kizárólag csak székfoglalók és külföldi vendégelőadók előadásai hangzottak el anélkül, hogy ezek nagyobb vonzóerőt gyakoroltak volna. Ugyanakkor megszaporodtak a bizottsági üléseken és munkabizottsági üléseken szervezett előadások és viták, amit kézzel foghatóan illusztrál az, hogy míg az elmúlt három évben nyilvános osztályülésen mindössze 18 előadás hangzott el, addig a bizottságokban és munkabizottságokban 171 előadást tartottak.

Ebből egyrészt az látszik, hogy kutatóink érdeklődési köre általában nem terjed túl a saját szűkebb munkaterületén és nem váltanak ki különösebb érdeklődést neves külföldi tudósok előadásai sem. Ez bár sajnálatos, de magyarázható azzal, hogy tudományunk területe egyre heterogénebbé válik és az előadások, tanácskozások száma is ijesztően szaporodik.

Másrészt örvendetes tény az, hogy a bizottságokban és munkabizottságokban megtaláltuk azokat a kereteket, amelyekben egyrészről az általános szakmai tájékozódás, másrészről egyes témák előadása és élénk megvitatása megvalósítható és kellően vonzó hatású is. Az Osztály tudományos életének ez a decentralizációja nézetünk szerint az általános fejlődésből adódó, helyeselhető folyamat.

Az Osztály a beszámolási időszakban a következő hazai, nemzetközi tanácskozásokat rendezte:

1964. VII. Európai Peptidszimpózium

1965. Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (CITCE) 16. Konferenciája

1966. Nagymolekulájú Vegyületek Multilaterális Problémabizottsága 3. Tanácskozása.

Az első két tanácskozás nagy bel- és külföldi érdeklődést keltett, nagyszámú külföldi szakembert vonzott, és mind a tartalom, mind a rendezés tekintetében a hasonló külföldi rendezvények szintjén mozgott. A zárt létszámú Multilaterális Problémabizottság tevékenysége szintén hasznosnak bizonyult.

A tudományos élet egyik legjellegzetesebb vonása a *publikációs tevékenység*. A publikációk száma világszerte exponenciálisan növekedik, aminek nemcsak a kutatókapacitás gyarapodás az oka, hanem az is, hogy szokássá vált a tudományos tevékenységet a publikációk számával értékelni. Ez pedig arra serkentheti a kutatókat, hogy a publikációs anyagot felaprózzák, és csekély részeredményekből is jelentetnek meg közleményt. Az Osztályhoz tartozó kutatóhelyekről származó publikációk, úgy véljük, megfelelően tükrözik a

végzett munka eredményét és csak szórványosan vehető észre a publikációk számának mesterséges növelésére való törekvés.

A közlemények befogadására az Osztály részéről az *Acta Chimica* és a *Kémiai Közlemények* állnak rendelkezésre, az első az eredeti tudományos dolgozatok, a második pedig előadások, összefoglaló értekezések, egyes tudományterületeket felmérő beszámolók közlésére rendezkedett be. Mindkét folyóirat technikai szerkesztőségében részleges személyi változás állott be, és a szerkesztőség aktivitása megnövekedett. Jórészt ennek köszönhető, hogy a kéziratokkal való ellátottság és a megjelenés tervszerűsége ma már biztosított. Az Acta Chimica 1966-ban érkezett el 50. kötetéhez, amiről jubiláris szám kiadásával történt megemlékezés. E kötetet felhasználtuk a külföldi propaganda céljaira is, és az a tapasztalatok szerint jó visszhangot keltett. A Kémiai Közlemények, mint az Osztályközlemények utódja, első kötetével és némileg továbbfejlesztett tartalommal 1966-ban jelent meg, és szintén kedvező fogadtatásra talált.

Bár az Acta Chimica egyike a legnagyobb példányszámban megjelenő és külföldre is nagy példányszámban kerülő akadémiai folyóiratoknak, mégis az idegen nyelven megjelent dolgozatoknak kb. csak a fele kerül az Actában közlésre, ami más szóval annyit jelent, hogy a szerzők az Acta publicitását nem tartják kielégítőnek. E kérdésben bizonyos mértékig ütközik az Acta publicitásának fejlesztési szempontja — amely a közlemények megjelentetésére az Acta használatát helyezi előtérbe — azzal a törekvéssel, amely a kutatási eredményeknek minél szélesebb nemzetközi nyilvánosságot igyekszik biztosítani. Véleményünk szerint annak hangsúlyozása mellett, hogy az Acta igénybevételének fokozása érdekében hozott elnöki utasításnak igyekezzünk minél inkább érvényt szerezni, bizonyos jól indokolt esetekben, különösen, ha olyan speciális témáról van szó, amelyre speciális külföldi folyóiratok állnak rendelkezésre, az ezekben történő közlés elől nem lehet elzárkózni.

A *könyvkiadás* terén az Osztály évi átlagban kb. 10 művet jelentetett meg, kisebb részben magyar, nagyobb részben idegen nyelven. Bár a jelenlegi helyzet nem teljesen megnyugtató, mert e tevékenység volumenének fejlesztése lenne kívánatos, pozitívumként lehet elkönyvelni, hogy a ciklusban megjelent 31 munka közül mindössze kettő külföldi szerzők műveinek magyar fordítása.

A könyvkiadási tervben egyes önálló területet feldolgozó és számos esetben kimagasló művek mellett sorozatok is szerepelnek. Ezek közül sikeresnek mondható a „Szilikátkémiai Monográfiák" sorozat, csak vontatottan halad a „Természetes Szerves Anyagok" sorozat köteteinek megjelenése, nehézségekkel találta magát szembe a több kötetre tervezett „Szerkezeti Szervetlen Kémia" sorozat folytatása. Szép sikert értek el a hazánkban rendezett Nemzetközi Szimpoziumok anyagát tartalmazó idegen nyelvű kötetek.

Az Osztály tudományos életének további aspektusa a *magyar kutatók*

külföldi szereplése. Az évi kiutazások száma átlagban 100 körül mozog. Kiemelendő, hogy emelkedést mutat a hosszabb (féléves, egyéves) tanulmányutak száma, ami annál fontosabb, mert valamely korszerű kutatási terület megismerése és a hazai meghonosítást vagy fejlesztést lehetővé tevő elsajátítása csak ilyen hosszú tanulmányutak révén valósítható meg. Figyelmet érdemelnek még az egyezményes keretekben történő kiutazások, amelyek az összes kiutazásoknak kb. a negyedrészét teszik ki, mert ezek mögött nemzetközi kooperációs témák és nagyjából azonos számú külföldi vendég hazai látogatása húzódik meg.

A nemzetközi *kooperáció* — a belföldi kooperáció mellett — fontos eleme a napjainkban egyre nélkülözhetetlen kollektív munkamódszernek. Míg korábban a kooperációk jobbára csak formálisak voltak, az utóbbi években egyre inkább válnak élőkké, ami a téma tényleges munkamegosztásos művelésén, anyagok és modellek kicserélésén, kölcsönös látogatásokon át, közös publikációkban lefektetett eredményekig vezet.

A hat szocialista ország akadémiájával kötött egyezményekben az Osztály kutatóhelyeire eső témák száma az elmúlt három évben 15 és 20 között változott. Az első helyen áll a német Tudományos Akadémia, ezt követi a csehszlovák és a szovjet Akadémia, míg a bolgár, román és a lengyel Akadémiák viszonylatában az együttműködés kerete csekély.

Új elemet jelent, hogy 1964-től megvalósult a multilaterális kooperáció, amelyben kettőnél több ország akadémiájának kutatói dolgoznak egyezményes témán.

Bár az Osztály kutatóhelyein folyó munkálatok rendeltetésszerűen alapkutatási jellegűek, mégis fontos az *alapkutatásnak a gyakorlattal való kapcsolata*, amelynek megteremtésére, illetve erősítésére törekszünk. Nem könnyen értékelhető ki az alapkutatásnak a gyakorlati kérdésekre irányuló közvetlen vagy közvetett hatása, mert ez gyakran oly áttételeken jut érvényre az alapkutatás művelői és a gyakorlati megvalósulás között, amelyek közvetlenül nem mérhetők fel, másrészt a gyakorlati eredmény olyan időbeni eltolódásban jelentkezhet, hogy adott, aránylag szűk beszámolási periódusban ez már önmagában akadálya lehet a megbízható értékelésnek.

Az egyes kutatóhelyek azonban konkréten is végeznek a gyakorlat oldaláról megnyilvánuló igények kielégítésére kutatásokat, szocialista szerződés vagy kutatási megbízás formájában. Ez esetekben a végzett munkának a gyakorlati jellege már közvetlenül is dokumentálódik, anélkül azonban, hogy ebből az elért népgazdasági eredményre könnyen lehetne következtetni.

A legkézzelfoghatóbbá válik a gyakorlattal való kapcsolat akkor, ha a kutatásból fakadó eredmény szabadalom alakjában jelenik meg. Az Osztály kutatóhelyei az elmúlt három évben is számos találmányukra kaptak szabadalmat, és ezek közül több megvalósításra is került, nem jelentéktelen új termelési értéket biztosítva a népgazdaságnak.

III.

Az eddigiekben igyekeztünk főbb vonalaiban felvázolni azt a munkát, amely az Osztály kutatóhálózatában és testületi szerveiben folyik. Egy kérdés tárgyalása azonban még hátra van, melyről fontossága miatt külön kívánunk szólni, és ez az, hogy mennyiben sikerült megfelelni annak a kötelezettségnek, hogy az Osztály a nem saját kutatóhelyein folyó alapkutatásokról is tájékozódjék és véleményt nyilvánítson. Mindjárt előre kell bocsátani, hogy ez oly feladat, amely meghaladja az Akadémia és az Osztály teljesítőképességét és ezért a múltban ezen a téren nem sok történt, bár a probléma valamilyen formában szinte állandóan előtérben állt. Ezért tűzte ki az Akadémia Elnöksége a múlt évi közgyűlés egyik fő témájaként annak a kérdésnek az elemzését, hogy az Akadémia társadalmi hatékonyságának fokozása keretében hogyan lehetne az alapkutatás országos áttekintésének és irányításának módszereit megközelíteni.

Ezt a feladatot az Osztály területére leszűkítve, az alábbi kezdeményezésekről, eredményekről és tervekről lehet beszámolni. A nem akadémiai alapkutatások zöme természetesen az egyetemek és főiskolák tanszékein jelentkezik, és ennek megfelelően elsősorban a *Művelődésügyi Minisztérium*mal kapcsolatban merült fel, s mindjárt hozzátehetjük, rendeződött ez a kérdés. Az MM az utóbbi években egyre fokozottabb jelentőséget tulajdonított az egyetemeken folyó kutatómunkának. Megnyilvánult ez abban, hogy kapacitást biztosított az oktató személyzetnek kutatómunka végzésére és ezt meg is kívánja, továbbá abban, hogy támogatást és segítséget nyújtott egyes, tanszékekre telepített, akadémiai kutatócsoportok szervezésében, végül abban is, hogy fejlesztési és tartalmi kérdésekben az Akadémiával egyetértésben igyekszik eljárni.

A szoros és szervezett együttműködés eredménye, hogy a beszámolási periódusban kialakult a tanszéki kutatási tervek és beszámolók eddiginél rugalmasabb rendszere, a két főhatóság közös utasításban szabályozta a tervezés új — hároméves szakaszt felölelő — módszerét, továbbá a beszámoltatás módját. Mindezek pozitívan értékelhetők.

Bár ez az örvendetes fejlődés természetesen az Akadémia egészét érinti, igen előnyösen jelentkezik az Osztály vetületében, amit többek között az is illusztrál, hogy az Osztály kutatóhálózatának nagyjából $^1/_3$-át az egyetemekre telepített kutatócsoportok teszik ki.

Az ipari tárcákkal kapcsolatban még rendezetlen a helyzet, bár tudomásunk van arról, hogy számos ipari tárcához tartozó, még számosabb ipari kutatóintézetben és vállalati laboratóriumban egyáltalában nem lekicsinyelhető volumenű és szintű alapkutatások folynak.

Az Osztály profiljához a *Nehézipari Minisztérium* áll legközelebb mint a vegyipari termelés felelős főhatósága. A NIM már az elmúlt években is érdeklődést mutatott egyes akadémiai alapkutatások iránt. Az erre vonatkozó

megbeszélések nem egyszer vezettek pozitív eredményre. Így pl. a KKKI egyes témáinál máris figyelembe vette, hogy a kutatás oly modelleken folyjon, amelyek a NIM fejlesztési tervei szempontjából is érdekesek. Az együttműködés másik jele, hogy a NIM közös megbeszélés alapján egy megindítandó téma, nevezetesen a polimer-degradáció kutatásának támogatására státusokat is bocsátott a KKKI rendelkezésére. Segítette a NIM a MÜKKI fejlesztését azzal, hogy az intézet gépkísérleti osztályának építés alatt álló műhelycsarnoka számára a minisztérium egyik vállalatának telephelyén területet biztosított.

Ezen túlmenően a múlt évi közgyűlésen tartott osztályvezetőségi beszámoló hatására vállalkozott arra, hogy felméreti a kutatóintézeteiben és vállalati laboratóriumaiban folyó alapkutatások helyzetét, lehetőségeit, az elért főbb eredményeket, és erről tájékoztatást nyújt az Osztálynak. Ezt a nagy munkával és körültekintéssel kidolgozott tájékoztató anyagot az Osztály a közelmúltban tartott ülésén megvitatta, és megállapította, hogy ez hasznos kiindulás lehet a szervezett együttműködés kialakításához. Az erre vonatkozó tárgyalások megkezdése a legközelebbi jövő egyik fontos feladata.

Negatívumként említhető, hogy a NIM az Akadémia javaslata ellenére nem tette lehetővé a Petrolkémiai Kutató Csoportnak a NIM főhatósága alá tartozó Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézetbe való telepítését, amely Intézet vezetője egyébként akadémikus, jóllehet nézetünk szerint erre ott igen kedvező szakmai feltételek lettek volna biztosíthatók, kedvezőbbek, mint a Kutató Csoport számára végül is kijelölt veszprémi egyetemi Szerves Kémiai Tanszéken.

Már történt említés arról, hogy az élelmiszerkémiai és mezőgazdasági kémiai tudományterületnek eddig nem volt akadémiai kutatóbázisa, bár az erre vonatkozó igény már sok év óta jelentkezik. Örömmel számolhatok be most arról, hogy e kérdésben megtört a jég. Az *Élelmezésügyi Minisztérium*, illetőleg jogutódja, a *Mezőgazdasági és Élelmezésügyi Minisztérium* készségesen vállalkozott arra, hogy a Központi Élelmiszeripari Kutató Intézetben lehetővé teszi egy Akadémiai Élelmiszertudományi Kutató Csoport szervezését, és ezt minden tekintetben messzemenően támogatni kívánja. Ennek a kutatócsoportnak a szervezése most folyik, és az első, reméljük, nem utolsó példa arra, hogyan lehet az ipari kutatóhelyeken az akadémiai kutatást szervezetten megvalósítani. E kutatócsoportnak, valamint az Élelmiszertudományi Munkabizottságnak a Mezőgazdasági és Élelmezésügyi Minisztériummal teljes egyetértésben feladata lesz az is, hogy felmérje az alapkutatások helyzetét és kialakítsa az együttműködés szervezett formáját, ami által remélhető, hogy az Akadémia áttekintése és véleményező szerepe a tárca területén is meg fog valósulni.

Bár a fentiek csak kezdeti lépéseket jelentenek, és idővel ezeket további tárcák területére is kiterjedő tevékenységnek kell majd követnie, úgy véljük, hogy a kérdés elmozdult a holtpontról, és remény van arra, hogy idővel az Osztály lehetőségeinek és teljesítőképességének arányában egyre inkább fog

ama hivatásának megfelelelhetni, hogy az alapkutatások legfőbb országos szerve legyen.

Még egyszer végigpillantva az elmondottakon, talán nem szerénytelenség levonni azt a következtetést, hogy a most lezáródó ciklusban az Osztály mind a kutatómunka érdemét illetően, mind testületi tevékenységében eredményeket ért el, noha kétségkívül oly problémákkal is találta magát szemben, amelyeket még nem tudott megoldani vagy akár jelentékenyen előrevinni. A további munka, amelynek végzésére a most előadottak is szolgálnak néhány támponttal, az új vezetőségre és funkcionáriusokra vár majd. Kérem, hogy a Beszámolót elfogadni és a lelépő vezetőség számára a felmentvényt megadni szíveskedjenek.

MELLÉKLET AZ OSZTÁLYVEZETŐSÉG BESZÁMOLÓJÁHOZ

A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK 1966. ÉVI TEVÉKENYSÉGE

1. Az Akadémiai Kémiai Kutatás 1966. évi fontosabb eredményei

1.1. Analitikai kémia

1.1.1. Termikus analitikai módszerek

Új, kombinált derivatográfiás és dilatációs módszerrel számos vegyület termikus viselkedését tanulmányozták. Egyidejűleg mérték a vegyületek dilatációját, a dilatáció sebességét, az entalpiaváltozást és a hőmérsékletet, egy másik méréssel meghatározták a minta súlyváltozását és a súlyváltozás sebességét. Megállapították a kísérleti körülmények befolyását a termikus bomlási reakciók rendűségére.

A reakciókinetikai szempontból fontos, ún. lépcsőzetes izoterm fűtésprogram szerinti kísérletek elvégzéséhez automatikusan működő fűtésprogram-szabályozó berendezést szerkesztettek és szabadalmaztattak a derivatográfhoz.

Nem szublimáló és vízgőzzel nem desztilláló szerves vegyületek halogéntartalmának meghatározására hidropirolízises eljárást dolgoztak ki. Az anyagot túlhevített vízgőzáramban és nitrogén jelenlétében pirolizálva a megfelelő haloidsav keletkezik. Behatóan tanulmányozták a vízgőz mennyiségének, hőmérsékletének és áramlási sebességének hatását a pirolízisre. Szerves vegyületek egy nagyobb csoportjának vizsgálatára pirolízises gázkromatográfiát alkalmaztak. A pirolízistermékeket lítium-alumínium-hidriddel konvertálták és a keletkező ekvivalens hidrogént hővezetőképességmméréssel detektálták.

Újabb eredményekre vezetett a szervetlen vázú polimerek termikus destrukciós folyamatainak felderítésére vonatkozó vizsgálat. Ennek modelljei — a SZUTA Szerves Kémiai Intézetével való szoros együttműködésben — a dimetil-poli-szilán, illetve származékai voltak. A vizsgálatok mikroreaktor gázkromatográfiával folytak és a bomlás fő termékeinek izolálásáig vezettek, valamint ugyane modellek termogravimetriás tanulmányozását is magukba foglalták.

A fém-, illetve elemorganikus vegyületeknek a gázkromatográfiás lángionizációs detektorban csúcsinverziót okozó hatását sikerült e vegyületek kvantitatív vizsgálatára felhasználni metán-lángionizációs detektorral (LID). Ez lehetővé tette a metán-LID segítségével ismeretlen vegyületek azonosítását is.

1.1.2. Mikroanalitika

A szénpasztaelektród vizsgálata során sikerült a voltammetriás redoxilépcsők függvényalakját matematikailag leírni.

Kísérletileg sikerült bizonyítani, hogy a szénpaszta-elektród indikátorelektródként különféle elektroanalitikai végpontjelzésekhez a platinánál lényegesen jobban használható fel.

Eljárást dolgoztak ki ritkaföldfém-nyomok meghatározására. A ritkaföldfém a Cu-EDTA komplexből ekvivalens réz(II)-iont szorít ki, amelyet polarográfiásan határoztak meg. A ritkaföldfém elegyet előzetesen ioncserés kromatografálással választották szét.

Réz(II)-ionok nyomnyi mennyiségének meghatározására katalitikus eljárást dolgoztak ki. Alapreakcióként a jodid—peroxi-diszulfát lassú reakciót alkalmazták, amely nátrium-tioszulfát inhibitorral Landolt-típusúvá tehető. Az összes tioszulfát elhasználódása után maradandóan jód válik szabaddá. Réz(II) nyomok az alapreakciót koncentrációjuktól függő mértékben katalizálják. A réz(II)-ionok katalitikus hatása igen szelektív.

Behatóan tanulmányozták kationok minőségi reakcióit hangyasavas közegben. Számos fémsó oldékonysága és komplexképző hajlama megváltozik hangyasavban, ami az oldószer kisebb dielektromos állandójával és különböző szolvolízises behatásával magyarázható.

1.1.3. Emissziós színképelemzés

Az *l*-transzformáció elméleti vizsgálata során sikerült kísérletileg igazolni az I_K állandó létezését. A módszer gyakorlati alkalmazásával sikerült a látható tartományban az ultraibolya színképtartományban végzett méréseknél pontosabb eredményeket elérni több elem meghatározásában.

A spektrográfia területén a porított anyagok folyamatos gerjesztésére korábban kidolgozott berendezést automatizálták. A folyamatos gerjesztést elsősorban nemvezető anyagok (timföld) emissziós színképelemzésében alkalmazták.

1.1.4. Izotópok alkalmazása az analitikai kémiában

A higany ionasszociációs komplexeinek különböző mértékű extrahálhatóságát klorid és bromid szennyezések nyomjelzéses technikával való meghatározására, továbbá higanynyomok szubsztöchiometriás meghatározására értékesítették. A nyomjelzésre ^{203}Hg radioizotópot, a halogenidkomplexek extrahálására étert alkalmaztak.

Radiometriás eljárást dolgoztak ki szerves vegyületek kéntartalmának meghatározására. A szerves vegyületek kéntartalmát katalizátor jelenlétében destruktív hidrogénezéssel kén-hidrogénné alakították, és a kén-hidrogénből

kadmium-karbonát-^{14}C-töltettel radioaktív szén-dioxid gázt állítottak elő. A szén-dioxid gáz aktivitását gázfázisban, proporcionális tartományban mérték.

Radioaktív szenet állítottak elő szerves vegyületek hidrogén- és oxigéntartalmának radiometriás méréséhez. Kidolgozták az elemzések művelet- és időprogramozását. Automatikus mintaadagolót, változtatható térfogatú számlálócsövet és elektromágneses szelepeket szerkesztettek.

Befejeződtek az 1,2,3-trimetil-4-jód-pirazolon és elemi jód kicserélődési reakció kinetikájának vízben, etanolban és kloroformban történő vizsgálatai. Az eredményekből sikerült a reakció mechanizmusát tisztázni.

Tisztázták néhány pirazolonszármazék és interhalogén vegyületek közötti halogén, ill. pszeudohalogén csere kinetikáját.

Kidolgozták a volfrámban előforduló Na, K, Si, Al, Ni, Re, Ca meghatározását aktivációs analízis segítségével.

A számológépes kiértékelés megbízhatóságának növelése érdekében megkezdték egy spektrumstabilizátor beállítását. A megalakuló reaktor mérőközponttal ideiglenes összeköttetést valósítottak meg a számológépre menő adatok közvetlen perforálására.

Kémiai elválasztásos módszert dolgoztak ki $SiCl_4$, $SiHCl_3$ és gallium-arzenid több szennyezőjének meghatározására. Módszert dolgoztak ki ón, titán, magnézium és alumínium meghatározására katódnikkelben.

A nagyaktivitású és rövid felezési idejű izotópok elválasztására megkezdték a szubsztöchiometrikus extrakció alkalmazását. E módszerrel a volfrámban található gallium meghatározási módszereit dolgozták ki.

Elkészítették az első komplett automatikus oxigénmeghatározó neutrongenerátoros berendezést, és minta laboratóriumot építettek.

1.2. Fizikai kémia

1.2.1. Anyagszerkezeti kutatások

A dezoxi-ribonukleinsav témában számításokat végeztek a G—C bázispár polarizálhatósága különböző irányú komponenseinek elméleti úton történő meghatározására az előzőleg kapott SCF sajátvektorok segítségével. Meghatározták homopolinukleotidek SCF (self consistent field) energiasávjait, valamint a négy purin és négy primidin típusú dinukleotidre végzett SCF LCAO MO-CI számítás eredményei alapján értelmezték azok hipokromicitását. Befejezték 150 egyszeresen szubsztituált nukleotidbázis antimetabolit típusú, potenciálisan antikarcinogén elektronszerkezetének számítását az SCF LCAO MO módszer segítségével. Nem-empirikus SCF LCAO kristálypálya módszert dolgoztak ki tetszőleges kristályok energiasávjainak számítására az átfedés figyelembe vételével.

A difenil-pikril-hidrazil (DPPH) különböző oldószerekben, illetőleg különböző hőfokon végzett ESR vizsgálatával kimutatták a molekula vegyületképződésének az ESR hiperfinom szerkezetét módosító hatását.

Stabilis szabad gyökök vizsgálata területén különös részletességgel vizsgálták a trifenil-metil-gyököt, ahol a protonkapcsolási állandókon kívül sikerült a természetes gyakoriságban jelen levő ^{13}C-magok okozta felhasadást meghatározni.

Nagyfelbontású magrezonancia spektroszkópiai vizsgálatok során jelentős eredményeket értek el a poli-ciklo-hexilek konformációs viszonyainak tanulmányozása terén, valamint aromás rendszerek hidrogén- és fémorganikus kelátjainak vizsgálatával.

Mintegy 20 gépi program készült el többspinű rendszerek sajátérték problémáinak megoldására.

Az apparatív és kísérleti technika fejlesztéseként elkészítették a deutérium, foszfor, ^{13}C, valamint a fluor rezonancia tanulmányozását célzó elektronikus egységeket, kidolgozták az ehhez szükséges kísérleti módszereket, és ezeket eredményesen alkalmazták a kémiai és fizikai kémiai problémák megoldására.

Elektronrezonancia spektroszkópiai vizsgálatok területén, felhasználva az NMR spektrométer mágneses rendszerét, nagyfelbontású elektronrezonancia spektrum felvételére alkalmas spektrométert fejlesztettek ki.

A benzolszármazékok rezgési spektrumainak szisztematikus tanulmányozása során általános szabályszerűséget figyeltek meg a radiális irányú vázrezgések csatolására. Ennek felhasználásával minden benzolszármazék radiális vázrezgéseire asszignációs táblázatot („chart") dolgoztak ki. Hasonló eredményt sikerült elérni a C—H deformációs rezgések várható frekvencia tartományaira is.

Izoelektronos molekulák elektronszerkezetének és geometriai adatainak hasonlósága alapján a kinetikus és potenciális energia közel azonosságát tételezték fel. Ezt a feltételezést a spektroszkópiai adatok nagymértékben támogatják. Bizonyításként a p-difluor-benzol molekula erőterével kiszámították a pirazin-di-N-oxid molekula frekvenciáit és ezen az úton a meglevő eltérések egy részét meg lehetett magyarázni. Egyes erőállandók kismértékű változtatása útján igen jó közelítő számítások végezhetők.

Befejeződött az Ag_2F szerkezetének új meghatározása és ennek alapján e félfémes kristály sajátságainak magyarázatát adták.

Weissenberg-felvételek és ezek értékelése alapján sikerült a vizsgálatra kapott S,S-dimetil-N-metilszulfonil-szulfilimin szerkezetének teljes meghatározása.

Az izom szerkezeti fehérjéinek és asszociátumainak vizsgálata során megállapították, hogy a természetes aktomiozin aktinon és miozinon kívül más, eddig nem azonosított fehérjekomponenseket is tartalmaz. Új módszert dol-

goztak ki a fibrillin fehérje előállítására, amellyel az aktinin és fibrillin fehérjék egymástól elválaszthatók. Ezek — viszkozimetriás mérések alapján számolva — nem képeznek egymással komplexet.

Tömegspektrométerrel meghatározták a 30, 50 és 70 eV-os bombázásnál a tetrametil-szilánból keletkező fragmens ionok relatív mennyiségét, valamint az egyes ionfajták keletkezési útját, ez utóbbit az ún. metastabilis átalakulások vizsgálatával. Megállapították, hogy a molekula felbomlása — a homolitikus kötésfelhasadások mellett — jelentős mértékben átrendeződéssel is jár. Ez alapot jelentett a bonyolultabb szilícium-organikus vegyületek tömegspektrumának értelmezéséhez. Az eddig elért eredményeket nagymértékben segítette, hogy az MX-1303 típusú tömegspektrométer felbontóképességét a készülék átalakításával sikerült a megadotthoz képest mintegy kétszeresére növelni.

Gáz-elektrondiffrakciós módszerrel való molekulaszerkezet-vizsgálat céljára az EF-4 típusú (Zeiss) elektron-diffraktográfot saját tervezésű és építésű elpárologtató rendszer és forgószektoros fotokamra beépítésével alkalmassá tették. A kísérletek kiértékelésére számítógép programok készültek Ural-2 gépre. A kísérleti és számítástechnikai módszerekket a már ismert CCl_4 modellanyagon próbálták ki sikerrel, a meghatározott C—Cl és Cl—Cl atommagtávolságok jól egyeznek az irodalmi adatokkal.

Anyagok és más keverékek amorf fázis tartalmának meghatározására általánosan használható módszert dolgoztak ki és azt különböző (pl. kerámiai) célokra alkalmazták. Magyar téglaagyagokban eddig ismeretlen ásványokat (bayerit, nordtrandit) mutattak ki.

Hazai agyagásványokon párhuzamosan végzett mikromorfológiai és finomszerkezet vizsgálatok során jellegzetes különbséget sikerült megállapítani az egyes hazai agyagásványok között mind a szemcsék morfológiája (elektronmikroszkópos képe), mind ezek belső felépítése (diffrakciós kép), mind pedig e két tulajdonság kombinálódása tekintetében.

Lezárult a szila-ciklo-alkánok és származékaik spektroszkópiai vizsgálata, amelynek eredményei alapján azok kvantumkémiai elemzését is elvégezték és megállapították a gyűrűk tagszáma és feszültsége közötti összefüggést.

A kvantumkémiai szerkezetkutató munka szempontjából jelentős előrehaladás történt az erőállandó számítására alkalmas paraméteres eljárás továbbfejlesztésében. E számítási módszer lehetővé teszi olyan erőállandó-sorozatok meghatározását, amelyek hasonló típusú molekulák frekvenciáit jó közelítésben egyszerre produkálják.

1.2.2. Elektrokémiai kutatások

Vizsgálták a váltóáramú korrózió szempontjából az alumíniumötvözetek polarizációs görbéit és megállapították, hogy az Al-anód korrózióját, illetőleg a korrózióra jellemző egyenáram intenzitása függ a váltóáram erősségétől és

frekvenciájától. A korrózió annál nagyobb, minél nagyobb a váltóáram sűrűsége és minél kisebb a frekvenciája.

Mérési módszert dolgoztak ki a váltóáram harmonikus analízisére és vizsgálták különböző kísérleti körülmények befolyását a mérések reprodukálhatóságára, nyugvó és csepegő higanyelektródon. A mérések kvalitatíve igazolják az elméleti számítások eredményeit.

Ionok átviteli számának meghatározásánál alkalmazták az elektroforézis készüléket és ezzel az új módszerrel meghatározták a Ca^{++}-ion átviteli számát különböző koncentrációjú $CaCl_2$ oldatokban.

1.2.3. Kinetikai és katalíziskutatások

1.2.3.1. Gázkinetikai vizsgálatok

A trifluor-toluol pirolízisével kapcsolatban az oxigénnyomoknak a vivőgázból való eltávolítására olyan eljárást dolgoztak ki, amellyel az oxigéntartalmat 5.10^{-6} % alá tudták csökkenteni.

Előzetes pirolízissel és ezt követő desztillációval olyan anyagokat állítottak elő, amelyek zavaró szennyeződésektől mentesek. Megállapították, hogy a reakcióedény falának fedése nem befolyásolja a reakció sebességét és hogy az elsőrendű sebességi állandó 700° hőmérsékleten, a vizsgált koncentrációkon a kontaktidő és az anyag koncentráció függvénye.

A salétromsav gőzfázisú fotolízisét analitikai módszerekkel és a fényelnyelés változásának egyidejű megfigyelésével követték. Megállapították, hogy a salétromsav-fogyás és a nitrogén-dioxid-képződés sebessége a hibahatárokon belül megegyező. A nitrogén-dioxid koncentráció mérésére két fényutas és egy fotosokszorozóval működő eljárást valósítottak meg, amellyel az NO_2 koncentrációk mérése 10^{-3} torrtól lehetséges. Így a reakciót igen csekély konverzióknál vizsgálva megállapították, hogy ilyen körülmények között a reakció sebessége szobahőmérsékleten és 5.10^{14} kvantum/sec fényintenzitásnál közelítően arányos a salétromsav koncentrációval és látszólag független a reakcióban képződő nitrogén-dioxidtól.

A dietil-éter bomlásának NO jelenlétében történő vizsgálata során megállapították, hogy a bomlásnak indukciós periódusa van. Az etil-propiléter bomlásával kapcsolatosan megállapították, hogy a bomlás közel 3/2 rend szerint megy végbe 59 kcal brutto aktiválási energiával. Bomlás közben gázkromatográfiás mérések alapján megállapítható volt jelentős mennyiségű köztitermékek felhalmozódása.

A propil-aldehid termikus bomlásának vizsgálatával kapcsolatban megállapították, hogy másodlagos folyamatban bután, propilén és metán keletkezik. Ez azzal magyarázható, hogy a láncvivő etilgyök az egyik termékre, az

etilénre addicionálódik és a képződött n-butil-gyök több irányban reagálhat. Az aldehiddel való reakcióban bután, etilénre történő addiciókor közvetve n-hexán, bomláskor bután, ill. propilén és metilgyök keletkezik.

1.2.3.2. Szilárd fázisú reakciók vizsgálata

Jelentős eredményeket értek el a különböző fémklorátok termikus stabilitásának és fizikai sajátosságainak vizsgálatában. Kinetikai vizsgálatok mellett elvégezték a vegyületek DTA, DTG, TG analízisét. A vizsgálatok alapján megállapították, hogy a klorátok bomlásának sebességmeghatározó lépése a Cl—O kötés szétszakadása. A klór-oxisavak sóinak magas hőmérsékleten végbemenő átalakulásairól, a stabilitásaikat meghatározó tényezőikről sikerült általános képet kialakítani.

1.2.3.3. Polimerizációs reakciók vizsgálata

A folyadékfázisú gyökös polimerizáció területén az inhibitorok szerkezete és reakcióképessége közötti kapcsolat vizsgálatában igazolták a kicserélődéses mechanizmust az anilinek gyökös reakciójában. A szubsztituált anilinek gyökös reakcióképességét a megállapítások szerint az elektron-donor szubsztituensek növelik. A kicserélődési reakciók hőmérsékleti függésének tanulmányozása során kitűnt, hogy C—H és O—H reakciócentrumokra egyaránt érvényes kompenzációs effektus érvényesül. A nitrozovegyületek inhibició-kinetikai vizsgálatát két irányban folytatták: a gyökaddiciós, valamint a vinil-monomerrel lejátszódó folyamat vizsgálatával. Kitűnt, hogy az elektron-akceptor szubsztituensek tekintélyesen növelik a mellékfolyamat sebességét, a Hammett-egyenletnek megfelelően. A reakciót jellemző szigma értékére + 2,1 adódott.

A vinil-acetát gyökös polimerizációjában a dibenz-fulvén és szubsztituált aromás nitrovegyületek hatását tanulmányozva kiderült, hogy szterikus hatások tekintélyesen befolyásolják a relatív reakcióképességet.

Az inhibitorokból képződő köztitermék gyökök ESR vizsgálatából kitűnt, hogy a nitrozovegyületekből képződő gyökök esetén a m- és p-szubsztituált származékoknál elektron-donor szubsztituensek növelik a ^{14}N kapcsolási állandók (a_N) értékeit. Az o-szubsztituált származékoknál jelentékenyen nő az a_N értéke és a szubsztituensek Van der Waals rádiuszával hozható korrelációba. Megkezdték a kinonokból képződő gyökök ESR vizsgálatát is. Az eddigi vizsgálatokból kitűnt, hogy a támadó gyök reakcióképességétől függően változik a reakció szelektivitása.

A szilárd fázisú polimerizáció vizsgálatát két irányban kezdték meg: kémiai iniciátorok alkalmazásával, valamint sugárkémiai utópolimerizáció tanulmányozásával, N-vinil-karbazol modellen mindkét esetben gyorsuló kinetika szerint folyik a polimerizáció.

PVC termikus degradációjával kapcsolatban a sósav lehasadási kinetikáját tanulmányozták. Meghatározták a sósavképződés sebességi állandóját, amely — egyéb idevonatkozó vizsgálatoktól eltérően — elsőrendűnek adódott.

1.2.3.4. Oldatban végbemenő elemi gyökreakciók vizsgálata

A vizes oldatok radiolízisére vonatkozó elméleti vizsgálatok főbb eredményei: a gyökhozamok p_H-tól való függésének értelmezése a prímer folyamatok figyelembevételével, a molekuláris hozamok akceptorkoncentrációitól való függésének értelmezése nem-diffúziós kinetikai módszerrel, valamint a jódionok sugárkémiai oxidációja p_H-tól és dózissebességtől való függésének kvantitatív értelmezése. A „Vizes oldatok radiolízisének vizsgálata SDPPH stabilis szabad gyök segítségével" c. téma keretében különböző analitikai módszereket dolgoztak ki a radiolízisben képződő H_2O_2 kvantitatív meghatározására. A SDPPH és az OH-ionok közötti reakciókat tanulmányozva különböző akceptorok hatását vizsgálták O_2 jelenlétében és O_2-mentes közegben.

Vizes H_2O_2 oldatokban alacsony hőmérsékleten besugárzáskor stabilizálódó gyökök ESR vizsgálatát végezték el nehézvízben, tríciummal jelzett vízzel mint sugárforrással, a $HO + H_2O_2 \leftrightarrows H_2O$ szekunder reakció lefolyására szilárd fázisban.

1.2.3.5. Katalízis kutatások

Az n-butének izomerizációs reakcióinak vizsgálata során sikerült olyan kontakt katalizátorokhoz jutni, amelyek a 80—150° intervallumban úgy képesek katalizálni a n-butilének izomerizációját, hogy eközben számottevő katalizátor-fáradás nem lép fel, és a mellékreakciók sem számottevőek.

Az eddigi vizsgálatok szerint a felület katalitikus szempontból csaknem teljesen homogénnek tekinthető.

Elkészítették egy nagyérzékenységű radioaktív detektor prototípusát, amely az 1 nCi aktivitás kimutatását is lehetővé teszi.

A krakkreakciók vizsgálatát célzó témában kidolgoztak az adatfeldolgozás céljára digitális számológéppel megvalósítható olyan általános módszert, amely alkalmas mechanizmus elképzelés birtokában input adatként az elemzési eredményeket igényli, és outputként magukat a sebességi állandókat szolgáltatja. Az eddigi tapasztalatok azt mutatják, hogy az eljárás általánosítható.

A kontaktkatalitikus hidrogénezés kinetikája vizes oldatban c. témán a vizsgálatok két fő irányban folytak. A hidrogén elektrokémiai és közönséges adszorpciójának vizsgálatára szolgáló berendezés tovább tökéletesedett, és újabb adalékokat szolgáltattak a kérdéskomplexumhoz. Az egyéb komponensek adszorpciójának vizsgálatára szolgáló radioaktív izotópos mérőmódszer bevezetése nagy lépésekkel haladt előre és ma már kidolgozottnak tekinthető. Elkészültek az ionok adszorpciójára vonatkozó első méréssorozatok.

A kémiai reakciórendszerek sztöchiometriájának matematikai megalapozása terén újabb tételek bizonyítására került sor az egyszerű, a racionális, illetve az irracionális reakciók kapcsolatára.

1.2.4. Egyéb kutatások

A polimer oldatok vizsgálata során sikerrel alkalmazták a rövid-oszlopos szedimentációs egyensúlymérést poli-(dimetilsziloxán) frakciók molekulasúlyának és polidiszperzitásának meghatározására az 1000—500 000 molekulasúlytartományban.

Az üvegkutatás terén eredménnyel zárták a szervetlen üvegek és víz közötti reakció tanulmányozását. Ennek során a felületi réteg karakterére, az abban bekövetkező ioncserére, a szilikátváz oldódására vonatkozóan kvantitatív adatokhoz jutottak. A vizsgálat kiterjedt a reakciókörülmények, a üvegösszetétel hatásának és az üvegben levő kötések viselkedésének tanulmányozására, illetve felderítésére is.

A fenti eredmények összefüggésben állnak az üvegelektród kutatásával is, különösen a lúgos hiba vonatkozásában, amely utóbbinak elméleti értelmezésére ^{24}Na izotóppal és tríciummal indikált mérésekkel tanulmányozták az üveg felületi rétegében a potenciálmeghatározó ionok aktivitási koefficiensének alakulását.

Tovább folytak azok a vizsgálatok, amelyek kétértékű oxidok befolyását kívánják elméletileg tisztázni a kálium-szilikát üvegek vezetőképességére.

A különböző ozmiumvegyületeknek diaminokra gyakorolt oxidatív, illetve katalitikus hatását illetően megállapítást nyert, hogy ez az aminocsoportok közötti szénlánc hosszától függ.

1.3. Műszaki kémia

1.3.1. Elvi kutatások

Mérésponthalmazok értékelésénél megállapították, hogy az egyes eloszlástípusok szóródáshatárain belül annak valószínűsége, hogy egy mérési pont oda essék, típusonként állandó.

A vegyipari rendszerek gráfelméleti ábrázolásánál megállapították, hogy ezeknek összesen négy alaptípusa van és a többi variáció e négybe sorolható be.

A gyorségetési vizsgálatoknál kísérletileg megállapított hőmérsékleteloszlási értéket elméletileg is reprodukálták. Az elméleti számítás ezen felül mennyiségileg megadta a hőmérsékleti maximum tengelymenti eltolódását a tolási sebesség függvényében, valamint a melegítő és melegített közeg hőkapacitásától függően az elérhető hőmérsékleti maximumot.

A habosított folyadékréteg energetikai viszonyainak tisztázása során megállapítást nyert, hogy adott kezdeti rétegmagasság mellett az üzemeltetési

nyomást csak a folyadékfázis felületi feszültsége befolyásolja, a viszkozitás a habosított réteg magasságát határozza meg és nem hat a működtetési nyomásra.

A két fázis között végbemenő átadási folyamatok vizsgálatánál lényeges eredményt értek el. Az ezeket leíró matematikai modellt, amely részben parciális differenciálegyenletrendszer, sikerült újszerű, nem ortogonális sorfejtéssel analitikailag megoldani.

1.3.2. Eljárástani kutatások

Befejezték a fluidizációs eljárás vizsgálatát és kutatási zárójelentést készítettek. Legfontosabb eredményeik a következők:

1. Kísérletekkel megállapították a rétegmagasság idő szerinti változását, törvényszerűségeit, a szemcsék agglomerációját, folyadékburok kialakulását és a szabadtérfogattényező változását a helykoordinátákkal.

2. Összefüggéseket adtak meg a szabadtérfogat-hányad, a keveredési tényező és az anyagátadási jellemzők számítására.

3. Az összefüggéseket mintegy 5000 kísérlettel támasztották alá.

4. Két új készüléktípust dolgoztak ki, az egyikkel buborékmentes fluidizált réteget lehet létrehozni, a másik alkalmas több folyamat egy készülékben történő megvalósítására.

5. Számítási módszert dolgoztak ki fluidizációs készülékek hőmérlegeinek és optimális üzemeltetési körülményeinek meghatározására.

6. Olyan laboratóriumi berendezés prototípusát készítették el, amely alkalmas a legfontosabb fluidizációs jellemzők mérésére.

7. A fluidizációs eljárás mintegy 20-féle technológiai alkalmazását dolgozták ki, amelyek közül a fluidizációs mosás kísérleti üzemi, a vasoxidvörös-előállítás és a nátriumpiroszulfit-szárítás üzemi megvalósítást nyert.

Folytatták a lebegtetéses és habosító eljárás tanulmányozását és elkezdték a műszaki kémiai körfolyamatok vizsgálatát.

1.3.3. Művelettani kutatások

Készülékeket alakítottak ki és eljárást dolgoztak ki habkolonnákban végzett folyamatos kristályosításra. Az eljárást nikkel-szulfáttal kipróbálva azt tapasztalták, hogy 25%-kal kevesebb energiát igényel, mint a hagyományos.

A mangánérc kén-dioxiddal történő oldásának vizsgálatait tovább folytatták, különös tekintettel a reakció kinetikájának tanulmányozására.

Kísérleti berendezést alakítottak ki annak tanulmányozására, hogy inert szilárd szemcsék szórása a folyadékszintre a diffúziós ellenállást kéndioxid-víz rendszer esetén milyen mértékben csökkenti. Az eddigi kísérleti eredmények alapján kitűnt, hogy a szilárd részecskék szórása az átadási felület és az adszorpció sebességét lényegesen növeli.

Kísérleteket kezdtek szűkítőtányéros rotációs filmreaktorban diklór-etán képződésének vizsgálatára, amely alkalmas modellnek látszik annak eldöntésére, hogy a rotációs filmreaktor mennyire alkalmas gáz—folyadék reakciók elvégzésére.

Közreműködtek dodecilbenzol-szulfosavat előállító kísérleti üzem beindításánál, amelynél a szulfonálás rotációs filmreaktorban történik.

A korábban elvégzett rotációs filmreaktoros nitrálási kísérletek alapján összefüggéseket állapítottak meg heterogén folyadék—folyadék reakciók kinetikai leírására.

1.3.4. Vegyi gép- és készüléktani kutatások

Folytatták a gázátáramlásos, gejzírszerű réteggel végzett vizsgálatokat. Kialakították a készülékméretezés elvét. A méretezés azon az észlelésen alapul, hogy a szemcsés rétegen áttörő gázsugár egy injektor profilú csatornát alakít ki, amelyben homogén pneumatikus transzport játszódik le, ugyanakkor azonban kicserélődés is végbemegy az injektorfal relatíve nyugvó és a pneumatikusan mozgó réteg áramló szemcsekészlete között. Az injektorprofil legnagyobb szélessége aránylag pontosan, magassága pedig közelítőleg számítható a gázsebesség, a szemcsenagyság, ill. a többi üzemi tényező függvényében.

A kidolgozott folyamatos üzemű, koncentrikus térelrendezésű adszorberen az elérhető optimum szempontjából vizsgálták az adszorpció és a deszorpció megfelelő beállítását.

A szilárdfázisú rakciók vizsgálata során cink-tetroxi-kromát folyamatos üzemű előállítására óránkint 150 g pigment teljesítményű légcirkulációs őrlőberendezést dolgoztak ki.

Kimérték a folyamatos, szilárdfázisú pigmentképződés paramétereit, amelyeknek ismeretében nagylaboratóriumi berendezést terveztek.

A pikolinokkal képzett Werner-komplexek és xilolos klatrátjaik vizsgálata során a keverék-komplexek képződési és elválasztási körülményeit, szétoldási és bontási folyamatokat tanulmányoztak.

Eljárást dolgoztak ki víztartalom meghatározására áramló gázokból, amivel kapcsolatban a találmányi bejelentés megtörtént.

1.4. Szerves kémia

Az adrenokortikotrop hormon (ACTH) teljes biológiai aktivitást mutató 1—28 fragmensén kívül felépítették az 1—14 fragmenstől az 1—21 fragmensig terjedő intervallum valamennyi polipeptidjét és ezzel a biológiai hatás és peptidláncszerkezet összefüggésének alapos tanulmányozásához a feltételeket megteremtették. Szintetikus sztereoizomer γ-oligo-glutaminsavak és γ-poli-

glutaminsavak rotációs diszperziójának összehasonlító tanulmányozása új megvilágításba helyezte a γ-poli-glutaminsavak konformációjának kérdését. Alkalmas mikroanalitikai eljárást dolgoztak ki a γ-oligo- és γ-poli-glutaminsavak aminonitrogén-tartalmának meghatározására; ez lehetővé tette γ-poliglutaminsavak átlagos molekulasúlyának egyszerű megállapítását.

Kémiai reakciók és mágneses magrezonanciás mérések alapján arra következtettek, hogy a triacetil-levoglükozán *as*-dihalogén-dimetiléterrel — a reakció körülményeitől függően — α-1-klór-6-formil-triacetil-D-glükózzá, ill. α-1-klór-6-(diklór-formail)-triacetil-D-glükózzá alakul át. N-nitrozo-N-glikozidokat híg savval hidrolizálva megfelelően szubsztituált fenolszármazékokat, míg N-nitrozo-p-nitranilglükozidból p,p'-dinitrodiazo-aminobenzolt nyertek. Ez újabb bizonyítéka annak, hogy a nitrozocsoport a nitrogénatomhoz kapcsolódik. — A glükozil-tiokarbamidból gyűrűzárási reakciók segítségével előállították a megfelelő 2-amino-4-metil- (illetve fenil)-tiazol-származékokat. Két különböző úton sikerült előállítani a glükóz és galaktóz megfelelő 5-glikozil-amino-1,2,3,4-tiatriazol-származékait. Az *o*-amino-tiofenol és cukrok reakciójával nyerhető 2-polioxi-alkil-benztiazolinok közül többet előállítottak és vizsgálták átalakulásaikat, valamint szerkezetüket. Előállították az eddig le nem írt N-β-D-(tetraacetil-galaktozil)-izotiocianátot és belőle az 1-N-β-D-(tetraacetil-galaktozil)-tioszemikarbazidot. Mindkét vegyületből előállították a megfelelő 5-N-szubsztituált tiatriazolt is.

Vizsgálták a puffer és oldószer hatására végbemenő kalkon, flavonon átalakulást ultraibolya spektrofotometriás módszerrel glükozilezett kalkonok és a megfelelő flavononok esetében. Kinetikus mérések alapján kiszámították a kalkonglikozidok gyűrűzárási sebességi állandóit s a kapott eredményeket összefüggésbe hozták a vizsgált szubsztituált vegyület, illetve az oldószer protondonor—protonakceptor aktivitásának mértékével. Előállították az 1-tia-flavonon fémhidrides redukciójával a 4-hidroxi-1-tia-flaván egyik izomerjét, amely — az előállítás módjából következtetve — térszerkezetileg a 4-β hidroxi-flavánnak felel meg. Vizsgálták a szubsztituált kalkon-epoxidok oxirángyűrűjének felnyitási és átalakítási reakcióit. Megállapították, hogy a kalkon-epoxid C_4-es szubsztitucíója döntően befolyásolja a reakciók irányát. Oszlopkromatográfiás módszert dolgoztak ki a japán akác generatív szerveinek hatóanyagtartalom meghatározására és a hatóanyagok preparatív előállítására. A termésből két, eddig ismeretlen flavonoidvegyületet izoláltak.

Természetes glikozidok előállítására irányuló kísérleteik során részlegesen acilezett flavonszármazékok újszerű, bázis-katalizálta átacileződését észlelték. E reakció pl. piridinben ezüst-karbonát hatására megy végbe, és az észlelt átacilezések nemcsak intra-, hanem intermolekulárisak is lehetnek. A természetben előforduló flavonoidok és glikozidjaik 14 újabban izolált képviselőjének szerkezetét szintézissel igazolták. A flavonok, izoflavonok és glikozidjaik szintézisére kidolgozott gyűrűizomerizációs módszerekkel sikerült a

természetben előforduló tektoridint szintetizálni és ezzel szerkezetét véglegesen igazolni.

Megállapították, hogy a karotinoid-epoxidok és furanoid-származékaik lítium-alumínium-hidrides redukciónál rendellenesen viselkednek; az epoxidok és furanoidszármazékaik oxigénje ugyanis nem hidroxilcsoporttá redukálódik — mint az általában szokásos —, hanem víz lehasadása áll be, és így visszaalakulnak az anyavegyületekké, amelyekből eredetileg képződtek. A módszer általános használhatóságát bizonyítja, hogy segítségével már eddig is néhány ismeretlen karotinoidfesték (fukoxanthin, neoxanthin) szerkezetét sikerült megállapítani. Kidolgozták angol kutatókkal együttműködésben a karotinoid-epoxidok és furanoid-származékaik tömegspektrometriáját; a módszer vegyülettípusok szerkezetének felderítésében szintén fontos szerepet játszik.

Új módszert dolgoztak ki amino-morfidok és amino-kodidok előállítására. Az alkoholos hidroxilcsoportot toziláton (meziláton) és azidon keresztül cserélték ki aminocsoportra. Előállították a 6-amino-kodidot, valamint az eddig ismeretlen 8-amino-morfidot, 6-amino-dihidro-morfidot és a 6-amino-dihidro-kodidot. Tanulmányozták e vegyületek szerkezetét és térszerkezetét. Vizsgálták az ismeretlen szerkezetű β-kodein-szulfonsavak szerkezetét. Több új narkotolinszármazékot állítottak elő. Szteroidvázas vegyületeket tartalmazó növények (*Solanum dulcamara* fajták) átlagos tomatidenol- és szolaszodin-tartalmát vizsgálták ipari hasznosíthatóság céljából. Megállapították, hogy a növény tomatidenol-tartalma az előző évihez viszonyítva nem csökkent, sőt emelkedett.

Infravörös, mágneses magrezonancia és tömegspektrométeres vizsgálatokkal további adatokkal támasztották alá a flavofungin és származékainak feltételezett szerkezetét. Megállapították, hogy a dezertomicin cukorkomponense mannóz, az aglikonból pedig glutaminsavat izoláltak. Az A-risztomicinből izolált „A-komponens" katalitikus hidrogenolízisével α-amino-4-hidroxi-fenil-ecetsavat és α-amino-ciklohexil-ecetsavat nyertek. A B-aktinoidin második aminosav-komponensének szintézise során közbenső termékként előállították az előnyös antiepileptikus hatást mutató 3-klór-4-hidroxi-fenil-hidanteint. Triszbenzoiloxi-metil-ecetsav, trisz-fenilacetoxi-metil-ecetsav, pivalonsav, pivaloil-izotiocianát, DL-α-amino-3-klór-4-dihidroxi-fenilecetsav alkalmazásával új félszintetikus penicillineket készítettek, amelyek közül több kedvező farmakológiai hatást mutatott.

Megállapították az izobenzpiriliumsók és ammónia reakciója folyamán keletkező termékek szerkezetét. Számos, külön e célból szintetizált modellvegyület ultraibolya és infravörös-spektroszkópiai, valamint az S,S-dimetil-N-mezil-szulfilimin röntgendiffrakciós vizsgálata alapján megállapították a szulfiliminek kötésrendszerét és térszerkezetét.

Egyes izokinolin-, illetve karbolinszármazékok és telítetlen ketonok kölcsönhatásánál újtípusú reakciót, 1,4-dipoláris cikloaddíciót figyeltek meg,

amelynek révén számos, eddig ismeretlen típusú penta- és heptaciklusos vázú vegyület előállítása vált lehetővé. Tisztázták a reakció mechanizmusát is. Új benzo-kinolizin-szintézist dolgoztak ki dihidro-izokinolinok, formaldehid és malonsavszármazékok egymásrahatása útján. Tanulmányozták az N-(2-ureidobenzoil)-antranilsav és több N-metil-származékának dehidratálását. Megállapították, hogy a dehidratálás során számos újszerű átrendeződés megy végbe és a vizsgálatok eredményeképpen módszereket dolgoztak ki több új-típusú négy-gyűrűs heterociklusos vegyület előállítására. Tanulmányozták 6-aza-uracil-származékok és alkilén-halogenidek, halogén-oxovegyületek, illetve halogénezett savszármazékok kölcsönhatását és ily módon számos, eddig ismeretlen vázú kondenzált gyűrűs 1,2,4-triazin-származékot állítottak elő. 1,4-ciklohexándion-származékok új aromatizálódási reakcióját ismerték fel.

Optikailag aktív modellvegyületek felhasználásával tanulmányozták karbanionok által kiváltott szubsztituciós reakciók sztereokémiai lefutását. Elsőnek állapították meg, hogy a Grignard-reagensekkel végrehajtott karbanionos szubsztituciók retencióval járó folyamatok. Ez egyúttal felvilágosítással szolgált az ilyen jellegű szubsztituciós reakciók mechanizmusára is. Vizsgálatokat végeztek különböző típusú Grignard-reagensek sztereokémiájára vonatkozólag. Megállapították, hogy ez átalakulások sztereospecifitása a Grignard-reagenst szolgáltató halogén vegyület szerkezetének a függvénye. Vizsgálták N-alkil-di- és -tri-hidroxitropinium-sók, illetőleg azok étereinek hőbontását, ezen belül új specifikus és sztereospecifikus N—O átalkileződést ismertek meg.

Az egyes szerves vegyületek térszerkezetének felderítésére irányuló vizsgálatok eredményei közül kiemelhető a diolok konfigurációja, illetve konformációja, valamint optikai forgatóképessége összefüggésének tanulmányozása alapján alkalmazott új módszer, amely adott típusú gyűrűzáródási reakciók felhasználásával lehetővé teszi e vegyületek konformációjának és abszolút konfigurációjának meghatározását. Ebbe a csoportba sorolható a C_3-β-OH csoporton optikailag aktív tropasavval észterezett teloidin szintézise is.

A korábbi kísérleti eredmények kiegészítéséhez elvégezték a 2-metil-, 2-etil-, 2-benzil-, 2-fenil-hexandisav-6-^{14}C termikus bontását, ami a megfelelő karbonilcsoporton ^{14}C-vel jelzett β-allil-ciklopentanonhoz vezet. A ciklohexán alumínium-klorid jelenlétében végbemenő acilezési reakcióját vizsgálták és más szerzőkkel ellentétben megállapították, hogy a ciklohexán az adott körülmények között nem acetilezhető. Tisztázták a redukciós lépés mechanizmusát is. Általános módszert dolgoztak ki az aminosavak aminoalkoholokká történő átalakítására, az N-tritil-aminosav-metilészterek lítium-alumínium-hidrides redukciójával, valamint szintézismódszert dolgoztak ki radioenantiomer aminoalkoholok, konkréten a D-szerinol-1-^{14}C előállítására.

Izotóp kicserélődéses módszerrel vizsgálták karbonsav és tiokarbonsavészterek reakciókészségét Lewis-sav típusú katalizátorok jelenlétében. A kísérleti eredmények alapján feltételezhető, hogy az észterek kicserélődése alkil-

hasadás, a tiolésztereké acilhasadás révén megy végbe a hidrolízishez hasonló módon. Tiolészterek esetében a hasadás mechanizmusa egyrészt a molekulán belüli mezomeriaviszonyokra ad felvilágosítást, másrészt az O és S nukleofilitásbeli különségét indikálja a molekulán belül.

Termogravimetriás méréseket végeztek a ciánecetsav nátrium-, kálium- és bárium-, továbbá lítiumsóinak hőbontására vonatkozóan. Metil- és etilformiát töltésű GM-csövekben a gázkisülések hatására végbemenő folyamatokat vizsgálták a gázkomponensek gázkromatográfiás analízise alapján. Kísérleti berendezést építettek a metil-formiát termikus bomlásmechanizmusának vizsgálatához.

A ciklodehidrogénezési reakció mechanizmusára vonatkozó korábbi vizsgálataik eredményeképp, további új, heteroaromás gyűrűrendszereket állítottak elő. Igazolták a ciklodehidrogénezés útján nyert, magban brómozott tetrazoloizokinolinium-sók szerkezetét is. Új ciklodehidrogénező reagenseket sikerült találni, az eddig alkalmazott tribróm-fenol-brómon kívül, egyes foszforvegyületekben, elsősorban a foszfor-pentaklorid alakjában.

A „Barban"-típusú szénsavészterek új fluortartalmú származékait állították elő. Sikerült fluortartalmú amino-triazol-karbonsav-származékokat is szintetizálni és e termékeken észlelni a Dimroth-féle átrendeződést. Számos fluoroborát-származékot állítottak elő, elsősorban a ciklodehidrogénezés útján nyert új heteroaromás azolium-rendszereikből. A fluortartalmú vegyületek egy részét a Növényvédelmi Kutató Intézetnek adták át, biológiai aktivitás vizsgálata céljából.

A „Szénhidrátok és biológiailag aktív csoportok közötti kapcsolat létesítése" c. témában érdekes eredményekre vezetett az önmagában is fungicid hatású nátrium-dimetil-ditio-karbamát és különböző aceto-halogén-cukrok kapcsolási reakciója. A nyert acilezett, majd szappanosítás útján szabad hidroxilcsoportokat tartalmazó cukor-dimetil-ditio-karbamátokat hatékonysági vizsgálat céljából ugyancsak a Növényvédelmi Kutató Intézetnek adták át.

Az oldószerhatás elmélet modern következtetésének megfelelően tanulmányozták az aceto-azido-cukrok optimális előállítási lehetőségeit. Az alkalmazott dipoláris aprotikus oldószerek közül az elméleti várakozással összhangban a dimetil-szulfoxid hozta a legjobb eredményt.

A cukor-azidokból közvetve nyert újtípusú szénhidrát-származékoknak, a bisz-tetraacetil-cukor-karbo-diimideknek sztereokémiai sajátságait vizsgálva első ízben sikerült antipód felépítésű karbo-diimid-molekulákat előállítani. Ugyanakkor arra nézve is bizonyítékokat szereztek, hogy az antipód-molekulák enantiomer jellegét nem a karbodiimid-molekularészlet okozza. Ez utóbbi vizsgálatok a szénhidrátkémiai KGST keretében kerültek kidolgozásra.

Vizsgálták szerves modellvegyületek katalitikus hidrogénezésénél a nikkel-bromid katalizátorok hőkezelésre bekövetkező dezaktiválódását s megállapították, hogy a levegőn inaktiválódott katalizátor nátrium-bór-hidrides keze-

léssel reaktiválható. Meghatározták a hordozós borid-katalizátorok készítésének optimális körülményeit, s előállították a nehezen dezaktiválódó, magas hőmérsékleten is hatásos csontszénhordozós nikkel-borid katalizátort.

Acetofenon-származékok hidrogénezésében összefüggést találtak a vegyületek szerkezete és a redukció sebességi állandója között.

Kinetikus vizsgálatokat végeztek aromás aldehidek és acetofenon erős anioncserélő gyantákkal katalizált kondenzációs reakciójában s megállapították, hogy a leglassúbb, s így a sebességmeghatározó folyamat a kémiai reakció.

Spektroszkópos módszert dolgoztak ki aromás aldehidek és aktív hidrogént tartalmazó vegyületek Lewis-savakkal katalizált kondenzációs reakciója kinetikájának vizsgálatára.

Felderítették az aromás aminok és foszgén — izocianátot eredményező — reakciójának mechanizmusát és új eljárást dolgoztak ki a folyamat ipari megvalósítására.

Vas-, kobalt- és nikkelsók, valamint a Grignard-vegyületek reakcióját tanulmányozva új homogén fémorganikus katalizátorrendszert dolgoztak ki. A katalizátor az eddigi vizsgálatok során számos szénhidrogénkémiai és rokon reakcióban bizonyult aktívnak. Legrészletesebben az olefinek hidrogénezését és az olefin-alkil cserét tanulmányozták, de kimutatták, hogy a katalizátorok az olefinek izomerizációját és oligomerizációját is katalizálják. A katalizátor képződéséhez vezető reakciókat vizsgálva igazolták, hogy kobalttartalmú rendszer esetében a fő reakció az átmenetileg képződő kobalt-alkilok bomlása — olefin lehasadásával — komplex kobalt-hidriddé.

A katalitikus szempontból is vizsgált kobalttartalmú rendszert szénmonoxiddal és foszfinokkal reagáltatva több új kobalt-karbonil-származékot lehetett előállítani, amelyek azonosítása hozzájárult a kobalt-organikus katalizátorok hatásmechanizmusának értelmezéséhez.

1.5. Szervetlen kémia

1.5.1. Ritka elemek szervetlen kémiája

Félfolyamatos eljárást dolgoztak ki a gyakorlati hasznosítás szempontjából egyik legértékesebb xenonvegyület, a XeF_2 előállítására vonatkozóan. Befejezték a szilárd XeF_2 besugárzása útján történő ^{125}I izotóp előállítására szolgáló módszer kidolgozását. A hazai igények kielégítésén túlmenően megkezdték e termék exportálását.

A spallációs magreakció termékek vizsgálatával kapcsolatban ioncserés módszert dolgoztak ki a könnyű (cériumcsoportú) ritkaföldfémek elválasztására és tisztítására, valamint analitikai meghatározására vonatkozóan.

A magreakció-termékek elválasztásával kapcsolatban megvizsgálták a platinafémek illékonyságát, és megállapították, hogy a vizsgált elemek illé-

konysága a Re, W, Ir, Pt sorrendben növekszik, az illékonyságbeli különbségek elegendők gázkromatográfiás elválasztási módszer kidolgozására. A szilárdtest-fizikai kutatásokhoz — az ötvözetek mágneses szerkezetének vizsgálata céljából — a platinafémek (főleg platina, palládium és ródium) mangánnal és vassal alkotott különböző ötvözeteit állították elő.

A reaktor-fűtőanyagok kémiai tulajdonságainak tanulmányozásával kapcsolatban részletesen foglalkoztak az aktinida elemek és főleg az urán kémiájával. A keverék-extrahálószerekkel történő extrakció mechanizmusa és az extrakció során keletkező komplex vegyületek szerkezete terén elért eredmények elősegítették a hazai uránércek kémiai feldolgozásával kapcsolatos fejlesztési munkákat, és hozzájárultak az extrakciós mechanizmusok néhány alapvető kérdésének tisztázásához. Az urán-oxidok, urán-oxid-hidrátok és uranátok képződésének, termikus bomlásának és szerkezetének derivatográfiás és infravörös spektroszkópiás vizsgálata újabb eredményeket szolgáltatott a hidrátok és uranátok komplex szerkezetére vonatkozóan, valamint hasznos adatokat nyújtott az urán-oxidos kerámiai fűtőanyagok technológiájához. Új módszereket dolgoztak ki a reaktortisztaságú uránvegyületek szennyezéseinek meghatározására neutronaktivációs analízissel.

1.5.2. Indukciós reakciók mechanizmusának tanulmányozása

A H_2O_2—$H_2S_2O_8$—cérium(IV) rendszerben szigorúan meghatározott kísérleti feltételek mellett meghatározták az indukciós reakció mértékét a hidrogén-, peroxidiszulfát-, szulfát- és cérium(III)-ion-koncentráció függvényében. Az adatokat a számítógépi értékeléshez feldolgozták.

A cérium(IV)-peroxikénsav reakció mechanizmusának tisztázásához a rendszer teljes elemzése útján meghatározták a reakció sztöchiometriáját, valamint spektrofotometriásan mérték a cérium(IV)-ion koncentráció időbeli változását. Az előbbin túlmenően meghatározták a szóbanforgó reakcióelegy fluorid-ionokkal való befagyasztása során nyert csapadék összetételét. Ez $Na_2O \cdot CeF_4$-nek adódott.

A peroxisavak oxidációs potenciáljának meghatározásához arany- és platinaelektródok alkalmazásával vizsgálták az elektródok felületén képződő oxidréteg szerepét a potenciál kialakulásában. Hidrogén-peroxid távollétében a peroxisavak az aranyelektródot erősen támadják, és az ekkor észlelt keverékpotenciál számottevően eltér a platinaelektródon megfigyelt értéktől. A peroxifoszforsav oxidációs potenciáljának meghatározásához tiszta $K_4P_2O_8$-at állítottelő és meghatározták azokat a kísérleti feltételeket, amelyek mellett a fenti só hidrolízise teljesen tiszta peroxi-foszforsavat szolgáltat.

1.5.3. Koordinációs és szerkezeti kémiai vizsgálatok

Meghatározták az α-furil-dioxim és a tionalid $3d^5$—$3d^{10}$ átmenetifém-komplexeinek összetételét és stabilitását. Tisztázták több kobalt(II)-dimetilglioxim halogenid, ill. pszeudo-halogenid vegyes komplex kötési viszonyait és meghatározták jellemző adataikat.

Mössbauer-módszerrel igazolták több vas(II)-oxim kelátban a viszontkoordinációt és vizsgálták a Pauling-féle elektroneutralitási posztulátum érvényességi körét.

Elvileg új módszert fejlesztettek ki a stabilitási állandók meghatározására relatív koncentráció adatok alapján. A módszer alkalmas pl. a Raman-spektroszkópiai adatok feldolgozására. Kritikailag feldolgozták az akvakomplexek stabilitási állandóira addig megadott mennyiségi adatokat. Szerves oldószerekben meghatározták a higany(II)-halogenid-pszeudohalogenid vegyesligandum-komplexek stabilitási állandóit; ezekben a rendszerekben az oldószer minősége csak igen kismértékben befolyásolja a reproporcionálódási állandók értékét. Elméleti szempontból is foglalkoztak a vegyesligandum-komplexek képződésének problémájával. Modellszámításokkal bizonyították, hogy a Marcus- és Eliézer-féle elmélet nem írja le a valós viszonyokat.

A nitro-amin-kobalt(III)-komplexek rendszeres vizsgálatával megállapították, hogy általában párhuzamosság tapasztalható a koordinálódott nitrit redoxireakciójának, valamint szubsztitúciós reakciójának sebessége között, továbbá nemcsak a reakció sebessége, de iránya is módosul a koordináció következtében.

Az egyes ligandumok részben az elektronszerkezetre gyakorolt hatás folytán, részben pedig közvetlen kölcsönhatás következtében befolyásolhatják a reakció sebességét.

A külső d-pályák által a kémiai kötésben játszott szerep vizsgálatával kapcsolatban a különböző foszfor-nitrid származékok vizsgálata egyértelműen arra a megállapításra vezetett, hogy e vegyületcsoportban aromás π-elektronrendszerrel nem kell számolni.

Lezárásra kerültek azok a több éve folyó vizsgálatok, amelyek a Si—H kötést tartalmazó szilánok képződésével és átalakulásával kapcsolatos reakció tanulmányozását, valamint a Si—H kötés tulajdonságainak megismerését tűzték ki célul.

1.5.4. Az Izotóp Intézet 1966. évi fontosabb eredményei

Az Izotóp Intézet 1967. január 1-ével átkerült a Magyar Tudományos Akadémiához, a Kémiai Tudományok Osztályának felügyelete alá. Az Osztály 1966-ban az Intézettel még nem állt szervezeti kapcsolatban és így a végzett munkát nem kísérte figyelemmel, ezért az Intézet kutatási eredményei a szak-

területi eredmények között nem szerepelnek. Ezúton adunk tájékoztatást az Izotóp Intézet 1966. évi fontosabb eredményeiről:

Az Izotóp Intézet 1966-ban folytatta a radioaktív izotópkészítmények előállításával és alkalmazásával kapcsolatos kutató és fejlesztő tevékenységét, valamint e készítmények előállítását.

1966-ban kidolgozták több új szervetlen és szerves izotópkészítmény előállítási módszerét. Kiemelendők a ^{115m}In-mal jelzett, a diagnosztikában használatos komplex vegyületek, amelyeket az Intézet munkatársai több klinikával együttműködve ki is próbáltak. Folytatódtak az ún. izotóp generátorok (anya- és leányelemeket tartalmazó rendszerek) előállítására, valamint a radiokémiai elválasztási módszerek fejlesztésére irányuló kutatások. Ezek során megkezdődött a szervetlen ioncserélő, az amfoter elemet tartalmazó heteropolisavakból felépített makromolekulák szerkezetének felderítése.

A szerves kémiai kutatások során az Intézetben 12 újabb, tríciummal, ill. radioszénnel jelzett szerves vegyület szintézisét dolgozták ki. Befejezték az ömlesztéses purinszintézisek kidolgozását, a Strecker-szintézis alfa-ketosavakra történő kiterjesztését, a 4-alkil-cikloszerinek szintézisének és biológiai aktivitásának vizsgálatát. Továbbfejlesztették a trícium ammónia-formában történő aktivitás-meghatározási módszerét és e módszert folyadék szcintillációs mérésekre is alkalmassá tették.

Folytatódtak az Intézetben az izotópok felhasználásával kapcsolatos alap- és alkalmazott kutatások.

A már több éve folyó katalitikus kutatások a fémkatalizátorok hatásmechanizmusának tisztázására irányultak. A katalitikus hidrogén-trícium-csere vizsgálata során bebizonyosodott, hogy e folyamat legjobban gátolt lépése a C—H kötés felszakadásával járó szénhidrogén adszorpció. E reakcióban is igazolódott, hogy az említett folyamatot a π-kötés jelenléte nagymértékben megkönnyíti. Radioizotópos nyomjelzéses módszerrel sikerült bebizonyítani, hogy a nyíltszénláncú szénhidrogének a fémeken lejátszódó dehidrociklizáció során gyűrűzáródás előtt dehidrogéneződnek. Ez újabb alátámasztását jelenti a lépcsőzetes szénhidrogén dehidrogéneződésére vonatkozó elképzeléseknek.

Folytatódtak az izotópok alkalmazásával kapcsolatos technológiai kutatások. Ezek közül legfontosabbak: a kaprolaktám polimerizációs reaktorokban levő anyag tartózkodási idő eloszlásának, a gomb-akkumulátorok fedelére elektrolizált Hg és Zn mennyiségének, a növényvédőszer-gyártásnál használt szalagkeverők homogenizáló hatásának vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel. Ezen túlmenően jelentős számban végeztek nyomjelzéses vizsgálatokat egyes műszaki részletkérdések vizsgálatára, mint pl. a konzervüvegek zárási módszereinek összehasonlítására.

A sugárhatáskémiai kutatások arra irányultak, hogy előkészítsék az előreláthatóan 1967 végén üzembe lépő 80 000 Ci névleges aktivitású ^{60}Co sugár-

forrással végzendő kísérleteket. Megállapították, hogy a telített és telítetlen szénhidrogének sugárhatáskémiai reakciói első közelítésben azonos módon játszódnak le β-γ és vegyes reaktorsugárzás hatására. A dózisteljesítmény azonban befolyásolja a hozamot. Előzetes vizsgálatok folytak a perklór-metil-merkaptán sugárhatáskémiai klórozással történő előállítására. E folyamat a növényvédőszer-gyártás szempontjából jelentős.

Az ipari nukleáris műszerek és mérési módszerek kidolgozása során összesen mintegy 50 ipari mérési feladatot oldottak meg izotópos módszerrel és kb. ugyanennyinek a megoldását készítették elő a következő években. Elkészítették a Gyöngyösi Hőerőmű szénhombárjainak teltség-ellenőrző rendszerére vonatkozó terveket. Méréssorozatot végeztek az Almásfüzítői Timföldgyárban az egykamrás Dorr-ülepítőkben az iszap és tiszta zóna közötti átmenet meghatározására. Laboratóriumi és üzemi kísérleteket folytattak a gyöngyösvisontai szenek hamutartalmának meghatározására.

Az Intézetben folyó fizikai kutatások az izotóp sugárforrásokkal előidézett magizomeria tanulmányozására, valamint a nukleáris méréstechnika fejlesztésére irányultak. 10^3 Ci nagyságrendű ^{60}Co sugárforrások segítségével a fotoaktivációs folyamat hatáskeresztmetszetét és a nívószélességet vizsgálták. Folytatódtak a vizsgálatok a fotoaktivációnak gyakorlati alkalmazása tekintetében. Megállapítást nyert, hogy a Co-források aktivitása e módszer segítségével nagy pontossággal mérhető. Ugyancsak a fizikai kutatások körébe tartoznak a rövid lencsés mágneses spektrométerrel végzett kísérletek. E berendezés tökéletesítésével sikerült elérni igen kis mennyiségű (0,2%) ^{90}Sr meghatározását ^{90}Y-ban.

2. Az Osztály irányító tevékenysége

2.1. Az Osztály és Osztályvezetőség működése

Az Osztály vezető szervei 3 osztályülés és 6 osztályvezetőségi ülés alkalmából foglaltak állást az Osztály munkájának irányításához szükséges legfontosabb tudománypolitikai és tudományszervezési kérdésekben.

Az *Osztályülés* vizsgálta felül az akadémiai és felsőoktatási kémiai intézmények 1966—68. évekre szóló kutatási tervét. Megállapította az Osztály, hogy az új tervezési rendszer lényegesen egyszerűsítette a kutatási tervkészítést és egyúttal lehetőséget teremtett a tudományos munka fő irányainak áttekintésére, valamint kutatási súlypontok képzésére.

Több alkalommal tárgyalta az Osztályülés az Acta Chimica és a Kémiai Közlemények szerkesztésének elvi problémáit.

Az Osztályülés javaslatot tett új tiszteleti tag választására, továbbá előterjesztette a Sztereokémiai Kutató Csoportnak a Központi Kémiai Intézettel való egyesítését.

Az *Osztályvezetőség* adott szempontokat a hároméves kutatási tervek felülvizsgálatához. Elnökségi határozat alapján kijelölte az Osztályvezetőség azokat a tudományágakat, amelyek hazai helyzetének elemzését és értékelését elsődlegesnek tartja, és megbízta az illetékes bizottságokat az értékelési munka elvégzésével.

Az Akadémia Elnöksége előtt 1966-ban beszámolt az Osztály az elmúlt ötéves terv időszakában végzett tevékenységéről. Az Osztályvezetőség az osztálytitkársági beszámoló készítését körültekintő, elemző vita útján segítette elő.

A bizottságok értékelő munkája alapján megvitatta az Osztályvezetőség a Kémiai Osztály 15 éves könyvkiadási tevékenységét, továbbá foglalkozott az 1967. évi könyvkiadási tervvel, és kiegészítette a könyvkiadási keretterv et.

Az Osztályvezetőség javaslatot tett az Akadémiai Díjjal kitüntetendő és elnöki jutalommal díjazandó személyekre.

A nemzetközi kapcsolatok elősegítése érdekében az Osztályvezetőség több alkalommal foglalkozott az Osztály külügyi tevékenységével. Előkészítette az évi egyezményes keretekben történő kiutazásokat és az ösztöndíjas tanulmányutasok tervét; határozatot hozott arról, hogy milyen külföldi tudományos rendezvényekre küldjön résztvevőket; továbbá felülvizsgálta a nemzetközi szervezetben viselt tagságokat és állást foglalt a külföldi tudósok meghívásának személyi tervében.

2.2. A bizottságok és munkabizottságok

2.2.1. A bizottságok:

Az Osztályon az alábbi szakbizottságok működtek:

Fizikai Kémiai Bizottság
Műszaki Kémiai Bizottság
Szerves Kémiai Bizottság
Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság

Az egyes szakbizottságok 1966. évi főbb tevékenysége:

2.2.1.1. Fizikai Kémiai Bizottság

A Fizikai Kémiai Bizottság a 4. és 5. fő feladat koordináló bizottságainak titkáraival együttműködve foglalkozott a tudományos tervezés és beszámolás új mechanizmusának kialakításával.

A Bizottságban többször megtárgyalt és végül kicsiszoltnak tekinthető eljárás elvei sajnos nem egészen mentek át az Akadémia és a Minisztérium által

kiadott közös utasításba. Így még mindig nem sikerült a tudományszervező tevékenységet több felesleges, adminisztratív jellegű lépéstől megtisztítani.

A Bizottság két ülésén vitatta meg az akadémiai és tanszéki kutatóhelyek hároméves kutatási tervét.

A tervek és beszámolók megvitatásával és elbírálásával a Bizottság értékes munkát végzett. Egyrészt segítette a minisztérium munkáját és megnyugtatóvá tette az egyetemi tudományos tanácsok működését, amennyiben az egyes tanszéki tervek elbírálásához és finanszírozásához reálisabb alapot szolgáltatott, mint az eddigi gyakorlat, másrészt tudományterületének valóban irányító gazdájává vált.

Meglátogatta az Izotóp Intézetet és javaslatot tett az Intézet és az akadémiai, illetőleg tanszéki kutatóhelyek kapcsolatának szorosabbá tételére.

Meghallgatta és megvitatta a kinetikai és katalízis kutatás hazai és nemzetközi helyzetéről, továbbá a hazai polimer kémiai kutatás helyzetéről szóló tudományágazati beszámolót és kijelölte a további beszámolók rendjét. (Elektródfolyamatok, transzportfolyamatok, termodinamika, nem-izoterm folyamatok.)

A megvitatott beszámolókból kitűnt, hogy bár e területeken a műszerezettségben, különösen a nagyműszerek tekintetében még mindig jelentős elmaradás van a világszínvonalhoz képest — a kutatások a lehetőségek adta keretek között — igyekeznek lépést tartani a fejlődéssel.

A Bizottság meghallgatta és megvitatta az elmúlt évben alakult Kolloidkémiai Munkabizottság eddigi tevékenységéről szóló beszámolót.

A Fizikai Kémiai Bizottság előző évi jelentésében már szó volt arról, hogy tevékenységét a továbbiakban elsősorban munkabizottságaiban kívánja kifejteni. Remélhető volt, hogy ezáltal mind az irányító, mind az ellenőrző munka tekintetében nagyobb hatás érhető el. Így jött létre a már meglevő Katalízis Munkabizottság és Vegyipari Műveleti Munkabizottság mellett a Kolloidkémiai Munkabizottság.

A munkabizottságok tevékenysége folytán a Fizikai Kémiai Bizottság tagjai könnyebben és jobban jutnak hozzá az irányító és ellenőrző tevékenységhez szükségelt információkhoz, és bár a Fizikai Kémiai Bizottság üléseinek és napirendi pontjainak száma csökkent — a tudományterület művelésére vonatkozó tevékenységek összessége és befolyása növekedett.

Sikerült megtalálni a munkabizottságok konkrét tevékenysége és a Fizikai Kémiai Bizottság összefogó és irányító munkája közötti helyes arányt.

2.2.1.2. Műszaki Kémiai Bizottság

A Műszaki Kémiai Bizottság körültekintően elemezte és véleményezte a tudományterületéhez tartozó akadémiai kutatóhely 1966—68 évekre szóló tervét. Megvitatta és véleményezte a Művelődésügyi Minisztériumhoz tartozó

tanszékek hároméves tervét; az opponensi észrevételek alapján kialakult állásfoglalásával támogatta a minisztérium szakmai-irányító tevékenységét.

A Bizottság továbbfejlesztette munkabizottsági rendszerét és megalakította a Szilikátkémiai, valamint a Vegyipari Gépészeti Munkabizottságot. Meghallgatta és megvitatta a munkabizottságok működéséről szóló beszámolókat és megállapította, hogy aktivitásuk megfelelt a várakozásnak.

Foglalkozott a Bizottság a műszaki kémiai tudományág egyes ágazatai helyzetének felmérésével kapcsolatos problémákkal. Az egyes tudományágazatok egymásba fonódása megnehezíti annak az eldöntését, hogy a műszaki kémia fejlesztése szempontjából melyeknek felmérése és elemzése a soronkövetkező feladat. Ennek eldöntése áthúzódott az idei évre.

2. 2.1.3. Szerves Kémiai Bizottság

A Szerves Kémiai Bizottság több ülés keretében foglalkozott az akadémiai kutatócsoportok és a Művelődésügyi Minisztériumhoz tartozó intézmények hároméves szerves kémiai kutatási terveinek elbírálásával. Valamennyi esetben előzetesen felkért opponensek ismertetései alapján vitatta meg a benyújtott terveket, amelyeket azután — esetenkint kisebb módosításokat javasolva — véleményezett. Célszerű lenne, ha a SzervesKémiai Bizottság betekintést nyerne a Központi Kémiai Kutató Intézetben folyó szerves kémiai kutatásokba is.

A bizottság felkért tagjai elkészítették — és a teljes bizottsági ülés vita során elfogadta — a kiemelt szerves kémiai témákról az 1967. évi akadémiai közgyűlés számára készült beszámolókat. — A bizottság fontos feladatként kijelölte és munkája során állandó támogatásban részesítette az Akadémiai Központi Kémiai Kutató Intézet szerves kémiai osztályának megszervezésére kiküldött intéző bizottságot.

Ez évben is állandóan kb. 100—100 főnyi hallgatóság volt jelen és gyakori vita alakult ki a Szerves Bizottság által havonként tartott nyilvános előadói üléseken. — 1966-ban az alábbi előadások hangzottak el:

Sztaricskai Ferenc (Az MTA Antibiotikum Kutató Csoportja, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék): „A risztomicin és aktinoidin antibiotikumok kémiájáról".

Messmer András (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete): „Újabb elképzelések a kovalens kötés elektronszerkezetéről."

Vinkler Elemér, Szabó János, Varga István, Csapóné Barthos Éva (A Szegedi Orvostudományi Egyetem Gyógyszerészi Vegytani Tanszéke): „Újabb vizsgálatok a benztiazinbázisok körében."

Kótai András (Az MTA Peptidkémiai Kutató Csoportja, az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke): „Fehérje modellvegyületek előállítása polipeptidek polimer-analóg reakcióival."

SOMOGYI LÁSZLÓ, GYÖRGYDEÁK ZOLTÁN (Az MTA Antibiotikum Kutató Csoportja, a Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke): „Fenil-biguanid ciklizálása fenil-izotiocianáttal."

VAJDA TAMÁS (Az MTA Peptidkémiai Kutató Csoportja, az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke): „Ismétlődő szekvenciarészeket tartalmazó poliaminosavak vizsgálata."

TOLDY LAJOS, RADICS LAJOS (Gyógyszerkutató Intézet, és az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete): „A tomatidin és a szolaszodanol térszerkezetének vizsgálata magmágneses rezonancia spektroszkópiával."

TÖRÖK JENŐ (A Budapesti Műszaki Egyetem Vegyipari Műveletek és Gépek Tanszéke): „Elválasztások rögzített fázisú Craig frakcionálással."

BARTÓK MIHÁLY (A József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke): „Négytagú gyűrűs éterek vizsgálata."

INSTITORIS LÁSZLÓ, PETHES GYÖRGY, HORVÁTH DEZSŐNÉ (Chinoin Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára): „Citosztatikus hatású dibrómhexitek biológiai transzportjának vizsgálata jelzett vegyületekkel."

HORVÁTH DEZSŐNÉ, INSTITORIS LÁSZLÓ (Chinoin Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára): „A dibróm-mannittal rokon vegyületek kémiai szerkezetének és hatástendenciájának összefüggéseiről."

FARKAS LÓRÁNT, NÓGRÁDI MIHÁLY (Az MTA Alkaloidkémiai Kutató Csoportja, a Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszéke): „Iva növényfajokból izolált néhány flavon szerkezetfelderítése mágneses rezonancia és szintézisek segítségével."

HIDEG KÁLMÁN, M. HANKOVSZKY OLGA (A Pécsi Orvostudományi Egyetem Gyógyszertani Tanszéke): „Benzazolok, benzazinok új szintézisei."

KAJTÁR MÁRTON (Az MTA Peptidkémiai Kutató Csoportja, az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke): „Poliglutaminsavak szintézise."

R. DÁVID ÉVA (Az MTA Antibiotikum Kutató Csoportja, a Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke): „Ultraibolya abszorpciós spektroszkópia alkalmazása a flavonoidkutatás területén."

FEHÉR ÖDÖN, VARGHA LÁSZLÓ (Gyógyszerkutató Intézet): „Új szorbózszármazékok szintézise."

Az elhangzott 16 előadásból hatot vidéki kutatók tartottak. A legszínvonalasabb előadásokat tartó előadók közül a Szerves Kémiai Bizottság javaslata alapján ez évben is többen részesültek a Kémiai Osztály prémiumában. Az elhangzott előadások zöme a Kémiai Közleményekben nyomtatásban is megjelent, ill. meg fog jelenni.

A bizottság munkájáról szóló beszámolóban szomorú kötelezettségünk, hogy megemlékezzünk MÜLLER SÁNDOR levelező tag váratlan elhunytáról. MÜLLER SÁNDOR a Szerves Kémiai Bizottság megalakulása óta mindig tevékenyen részt vett a bizottsági munkában, halála érzékeny veszteséget jelentett.

2.2.1.4. Szervetlen- és Analitikai Kémiai Bizottság

A Szervetlen- és Analitikai Kémiai Bizottság folytatta a hozzátartozó tudományágak egyes területeinek felméréséről szóló értékelő beszámolókat. Elhangzott előadások:

1. BURGER KÁLMÁN (Az MTA Kvantitatív Analitikai Kémiai Csoportja, az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke) „Komplexek infravörös spektrometriás vizsgálatának fontosabb eredményei."
2. HEDVIG PÉTER (Műanyagipari Kutató Intézet): „Radiofrekvenciás és mikrohullámú spektroszkópia az analitikai kémiában."

A néhány éve megkezdett szakterületi felméréseket ezzel zömében befejezte a Bizottság, néhány elmaradt beszámoló megtartására 1967 folyamán kerül majd sor.

Több olyan előadás is elhangzott, amely főként egyes kutatóknak az alapkutatások területén elért fontosabb eredményeivel foglalkozott:

1. SAJÓ ISTVÁN (Vasipari Kutató Intézet): „A kemotermometriás analizis."
2. BURGER KÁLMÁN (Az MTA Kvantitatív Analitikai Kémiai Csoportja, az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke): „A Mössbauer-módszer alkalmazása koordinációs kémiai vizsgálatokra".
3. PAKSY LÁSZLÓ (Lenin Kohászati Művek): „Az elemző szikraközben végbemenő folyamatok vizsgálata."
4. PATAKI LÁSZLÓ (Az MTA Kvantitatív Analitikai Kémiai Csoportja, az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke): „Halogén-antipirinek és interhalogének közötti kicserélődési reakciók vizsgálata."
5. GERGELY ARTHUR (A Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke): „Átmenetifémionok α-aminosav komplexeinek egyensúlyi viszonyai."

Mindkét típusú előadást általában élénk és mélyreható vita követte. Az előadások anyaga a vitában elhangzott főbb szempontok figyelembevételével jelent meg a Kémiai Közleményekben.

Értékelő beszámolók hangzottak el a következő kongresszusokról:

1. Az IUPAC Moszkvában megrendezett XX. Kongresszusa
2. Budapesti Analitikai Kémiai Konferencia
3. Jósvafői Komplexkémiai Kollokvium

4. Soproni IX. Magyar Emissziós Színképelemző Vándorgyűlés
5. St. Moritz-i IX. Nemzetközi Koordinációs Kémiai Kongresszus

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság az év folyamán, a Gyógyszeranalitikai Munkabizottság pedig az év végén kezdte meg működését. Ezek vezetői bizottsági üléseken ismertették célkitűzésüket és munkatervüket.

A Bizottság hároméves kutatási tervek véleményezésére a Fizikai Kémiai Bizottsággal együttes értekezletet tartott. A tervekről szóló állásfoglalásokat elkészítette a Bizottság.

2.2.2. Munkabizottságok

Az elmúlt évben továbbfejlődött az Osztály munkabizottsági rendszere. 1966-ban az alábbi munkabizottságok működtek:

2.2.2.1. Flavonoid Munkabizottság

A Munkabizottság legfontosabb célkitűzései a következők: összefoglalja és koordinálja a flavonoidokkal foglalkozó hazai kutatócsoportok munkáját, összeegyezteti és megvitatja a munkaterveket, valamint a munkabeszámolókat és az elméleti jelentőségű kutatásokat igyekszik gyakorlati szempontok megvalósításának szolgálatába állítani.

A Munkabizottság ilyenformán komplex feladatok megoldására törekszik és kitűzött céljainak megfelelően tagjai kémikusok, farmakológusok, biológusok, továbbá ipari és mezőgazdasági szakemberek.

A Munkabizottság az év során két teljes létszámú ülést tartott. Az első ülés főként az együttműködő munkacsoportok munkaterveinek megbeszélésével, továbbá a flavonoidok felhasználásáról szóló tanulmányokat elkészítő munkával foglalkozott.

A második ülésen került sor az első farmakológiai-kémiai közös munkabeszámolók (Hetényi Ede, Rákosi Miklós, Kállay Ferenc) megtartására és az elkészült tanulmányok belső értékelésére.

A NIM Vegyipari Műszaki Főosztály érdeklődésére a Munkabizottság a következő tanulmányok benyújtását határozta el:

Gábor Miklós:	„Gyógyhatású flavonszármazékok és kombinációk."
Hetényi Ede:	„A flavonoidok terápiás alkalmazásának újabb lehetőségei."
Duduk Vendel:	„Bioflavonoidok jelentősége az állattenyésztésben."

2.2.2.2. Katalízis Munkabizottság

A Munkabizottság 3 ülésszakot tartott 2—2-napos időtartammal Szegeden, illetőleg Balatonalmádiban.

Az ülések napirendje az alábbi témakörökbe csoportosítható:

Beszámoló saját kutatómunkáról. Ennek keretében elhangzott előadások:

MATOLCSY KÁLMÁN (Szerves Vegyipari Kutató Intézet): „Az acetaldehid ipari katalitikus oxidációja."

BECK MIHÁLY (Az MTA Reakciókinetikai Kutató Csoportja): „Molekulás oxigén aktiválása fémkomplexekkel."

GÁL DEZSŐ (A József Attila Tudományegyetem Izotóp Laboratóriuma): „Folyadékfázisú oxidációs reakciók mechanizmusának főbb lépései."

GUCZI LÁSZLÓ (Izotóp Intézet): „Hidrogén-kicserélődési és hidrogénezési reakciók mechanizmusának vizsgálata."

KIRÁLY JÁNOS (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete): „Germánium felületi oxidációja kinetikájának vizsgálata."

ILLÉS VENDEL (Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet): „Szénhidrogén gázok pirolízise laboratóriumi csőreaktorban."

PAÁL ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL (Izotóp Intézet): „Dehidrociklizáció mechanizmusa fémkatalizátorokon."

PRESZLER IMRE, KALLÓ DÉNES (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete): „Savas oxidkatalizátorok sajátságainak vizsgálata."

Beszámolók külföldön végzett kutatómunkáról (tanulmányúti beszámolók):

PETRÓ JÓZSEF (A Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Technológiai Tanszéke): „Fémfilmek termoelektromos erejének mérése hidrogén adszorpciójakor (angliai tanulmányút)."

FEJES PÁL (A MTA Központi Kémiai Kutató Intézete): „Normál- és elágazó szénláncú szénhidrogének krakkolása alumínium-szilikát katalizátorokon (amerikai tanulmányút)."

Előadások a hazai heterogén katalikus iparok problémaköréből:

SZEKERES GÁBOR (Nehézipari Minisztérium): „Tájékoztató a hazai katalizátorgyártás lehetőségeiről, illetve a hazai katalitikus iparok perspektíváiról."

Egyéb tevékenység:

A Munkabizottság minden ülésén rendszeresen tárgyalta az azóta megjelent „Kontakt katalízis" c. könyv tematikáját és megbírálta az elkészült fejezeteket. A könyv 1966-ban jelent meg az Akadémiai Kiadó gondozásában SZABÓ ZOLTÁN akadémikus szerkesztésében. A szerzők: a Katalízis Munka-

bizottság tagjai. Ez az első, a heterogén katalízist átfogóan tárgyaló munka az irodalomban.

A Munkabizottság tervszerűen törekszik megfelelő ipari kapcsolatok kiépítésére; tárgyalásokat folytat ipari heterogén katalitikus munkák patronálására, továbbá a NIM égisze alatt tanfolyamot szervezett a heterogén katalízissel foglalkozó ipari szakemberek számára. A tanfolyam időtartama 6 nap volt, 1967 májusában. Előadói többségükben a Munkabizottság tagjai voltak.

Összegezve: a Munkabizottság tevékenysége az elmúlt évben is az eredeti célkitűzések irányában haladt: tudományszervezéssel katalitikus munkák koordinálásával, szakmai tapasztalatcserék szervezésével és konzultációkkal foglalkozott.

A Munkabizottságnak sikerült munkáját a gyakorlati kérdések megoldásának irányában tovább szélesíteni és ezzel sokoldalúbbá tenni.

2.2.2.3. Kolloidkémiai Munkabizottság

A Munkabizottság a Fizikai Kémiai Bizottság határozata alapján alakult meg és 1966. márciusában tartotta alakuló ülését. Ezen megállapodott összetételében és programjában.

A Munkabizottság két ülésszakot tartott: Budapesten májusban és Szegeden szeptemberben. A májusi ülésszakon az alábbi előadások hangzottak el:

Rohrsetzer Sándor (Az Eötvös Lóránd Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszéke): „Makromolekulák és szolrészecskék kölcsönhatásai."

Wolfram Ervin (Az Eötvös Lóránd Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszéke): „Nedvesedés és folyadékadhézió kis felületi energiájú szilárd felületeken."

Nagy Miklós (Az Eötvös Lóránd Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszéke): „Polivinilalkohol (PVA) híg oldatainak szerkezetvizsgálata viszkozitás mérés alapján."

Az előadásokat nagy érdeklődés és élénk, olykor több órás vita követte, amelyben csaknem valamennyi jelenlevő részt vett. Megállapodás történt, hogy a következő ülésszakokon lehetőleg egy-egy részterület köré csoportosuló előadások szerepeljenek.

Ennek alapján a szeptemberi szegedi ülésszak, amelynek szervezésében a JATE Kolloidkémiai Tanszéke hatékony segítséget nyújtott, a nem-vizes közegű diszperziók problematikájával foglalkozott s azon az alábbi előadások szerepeltek:

Nagy Lajos György (A Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémiai Tanszéke): „Adszorbensek fajlagos felületének meghatározási lehetőségei folyadékelegyek adszorpciós izotermáiból."

VÁRKONYI BERNÁT (A József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszéke): „Organikus közegű szuszpenziók üledéktérfogatának vizsgálatai."

SZÁNTÓ FERENC (A József Attila Tudományegyetem Kolloidkémia' Tanszéke): „Organo-szuszpenziók ülepedési sebességének vizsgálata."

HORKAY FERENC (A Lakk- és Festékipari Vállalat Kutató Laboratóriuma): „Nedvesítőszerek és pigmentek organofilizálásának hatása festékszuszpenziók ülepedésére és reológiai sajátságaira."

Ezenkívül a programnak megfelelően egy kandidátusi disszertáció (TAR ILDIKÓ; az Eötvös Lóránd Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszéke): „Kolloidkémiai tanulmányok alumínium-oxid-hidrát géleken" előzetes vitája is megtörtént. Ezen az ülésszakon ugyancsak széles körű és élénk, a késő esti órákba is nyúló diszkusszió folyt, s megállapodás történt az 1967. évi programra vonatkozóan. Ennek első ülésszakán az ionadszorpció, második ülésszakán néhány könnyűipari ágazat (textil, bőr, gumi) kolloidkémiai problémái szerepelnek majd.

A Munkabizottság lendületesen indult meg kiszabott útján s a viszonylag rövid idő alatt gazdag programot bonyolított le. Az ülésszakokon elhangzott előadások nagy részét a Kémiai Közlemények közlésre elfogadta. A Munkabizottság működése lehetővé teszi a hazai kolloidkémiai kutatásokról való rendszeres tájékozódást, a nézetek kicserélését.

2.2.2.4. Koordinációs Kémiai Munkabizottság

A Munkabizottság 1966. decemberben tartotta alakuló ülését. Ennek megfelelően az 1966-ban végzett érdemi munka igen csekély. Részletesen megtárgyalta tevékenységének területét és kialakította az 1967. évi munkatervet. Megtárgyalta az IUPAC Egyensúlyi Adatok Albizottsága által ajánlott jelölési rendszert, azt lényegében elfogadta és néhány módosítást javasolt.

A Munkabizottság és a Magyar Kémikusok Egyesülete Komplexkémiai Szakcsoportja közös rendezésében Balatonszéplakon került sor május 29—31. között a III. Komplexkémiai Kollokviumra. A Kollokviumon komplexek reakciókinetikai problémáit tárgyalták.

2.2.2.5. Műanyagkémiai Munkabizottság

A Műanyagkémiai Munkabizottság, amely 1966-ban működése harmadik évébe lépett, az előző évekhez hasonlóan fontos szerepet vállalt a hazai makromolekuláris kutatások összehangolásában és továbbfejlesztésében. A Munkabizottság évi három ülésszakán a tudományágazat minden jelentősebb eredményét és problémáit megvitatták. A kutatók kötetlen előadásait konzultációszerű viták kísérik, ami megnyugtató jele annak, hogy a Munkabizottság élet-

erős, jól működik és működése valóban a makromolekuláris kémia fejlődését szolgálja.

Az első üléseket februárban rendezték Budapesten, a Műanyagipari Kutató Intézet tanácstermében. Az ülésszakon az alábbi előadások hangzottak el:

Szántó József (Műanyagipari Kutató Intézet): „Komplexképző ioncserélő gyanták elmélete és kísérleti eredményei."

Kende Imre (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) és Simon Artur (Műanyagipari Kutató Intézet): „Beszámolók az USA-ban folyó makromolekuláris kutatások terén szerzett tapasztalatokról."

Kalló Dénesné (Műanyagipari Kutató Intézet): „Műanyagok szerkezetvizsgálata elektronmikroszkóppal."

Argay Gyula (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete): „Részlegesen rendezett kristályok vizsgálatának egy új módszere (OD-módszer)".

Az előadásokhoz kapcsolódóan a Munkabizottság tagjai csoportosan megtekintették a Műanyagipari Kutató Intézet Polimer Mikromorfológiai Osztályának a laboratóriumait. Különböző aktuális kérdések és a következő ülések programjának megvitatásával az ülésszak befejezte munkáját.

A májusi ülésszak az MTA balatonalmádi üdülőjében zajlott le. Az ülésszak programja az alábbi volt:

Géczy István (Textilipari Kutató Intézet): „Újabb eredmények a polimer homológ vegyületek fajlagos sajátosságainak vizsgálatában."

Bodor Géza (Műanyagipari Kutató Intézet): „Polimerek kristályosodásának a kristályos részecskeanyag függvényében történő vizsgálata."

Pogány Gabriella (Műanyagipari Kutató Intézet): „Metakrilát alapú fotopolimer lemezek előállítása."

Szafner Alfréd (Műanyagipari Kutató Intézet): „Poliamid alapú fotopolimer lemezek előállítása."

Doubravszky Sándor, Geleji Frigyes (Műanyagipari Kutató Intézet): „A kaprolaktám kationos polimerizációjának problémái."

Nagy Ferencné (Műanyagipari Kutató Intézet): „Az ultracentrifugás molekulasúlymeghatározás alapjai."

Baranyai Gyuláné (Műanyagipari Kutató Intézet): „Polimerek tanulmányozása infravörös módszer segítségével."

Aktuális kérdések és a következő ülés programjának megbeszélése.

Harmadik ülésszakát októberben tartotta a Munkabizottság Balatonalmádiban. A program a következő volt:

MOHOS BÉLA (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete): „Nagyérzékenységű ESR spektroszkópia";

CSILLAG LÁSZLÓ (Műanyagipari Kutató Intézet): „Epoxigyanták keményedési mechanizmusa."

SZÉKELY TAMÁS és TILL FERENC (Az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja): „Polimerek termikus kinetikai vizsgálata."

SIMONYI MIKLÓS és TÜDŐS FERENC (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete): Csereakciók vizsgálata polimerizációs módszerrel."

NAGY FERENCNÉ (Műanyagipari Kutató Intézet): „Ozmometria."

Az ülésen a Munkabizottság a következő ülések napirendjét és különféle aktuális kérdéseket is megtárgyalt, így többek között rendszeresen foglalkoztak a Multilaterális Problémabizottság ügyeivel, megvitatták az 1969-ben sorrakerülő makromolekuláris IUPAC-szimpózium ügyét és foglalkoztak az MTA Elnökségének határozata alapján elvégzendő felmérési munkák felosztásával.

Az eredmények arra mutatnak, hogy a Munkabizottság a megkezdett úton jól halad előre és a várakozásnak megfelel.

2.2.2.6. Petrolkémiai Munkabizottság

A Munkabizottság már megalakulásakor egyik célul tűzte ki, hogy a különböző technológiai, fizikai kémiai, illetve analitikai természetű petrolkémiai kutatásokhoz az országban rendelkezésre álljanak nagytisztaságú szénhidrogének, 1966-ban sikerült már tekintélyes készletet összegyűjteni a legfőbb modellvegyületekből. A választék összeállításánál a Munkabizottság tekintetbe vette minden érdekelt kutatási hely igényét. A kérdéses anyagok felhasználásáról a Bizottság illetékesei döntenek.

A hazai petrolkémiai jellegű kutatások felmérése, illetve jobb egybehangolása érdekében szükségesnek tartottuk, hogy az egyes munkabizottsági tagok, akik egyben az érdekelt munkahelyek képviselői is, összefoglaló ismertetéseket tartsanak. Ezek a kutatások ugyanis különböző főhatóságokhoz tartozó intézményeknél folynak, a Távlati Kutatási Terv különböző fő feladataihoz tartoznak.

2.2.2.7. Szilikátkémiai Munkabizottság

A Munkabizottság 1966-ban az alakuló ülésén kívül egy ülést tartott. Itt a Bizottság célkitűzését és jövendő munkáját körvonalazta. Célul tűzte ki a hazai szilikátkémiai alapkutatások szakmai, szervezeti, anyagi helyzetének felmérését. A felmérés alapján a nemzetközi kérdések rendszeres figyelemmel kísérése útján feladata lesz azoknak a hazai alapkutatásoknak kijelö-

lése, amelyek szilikátiparunk fejlődésének elengedhetetlen feltételeit képezik. A Munkabizottság munkáját képezi a szilikátkémiai szakember-utánpótlás helyzetének állandó vizsgálata és a továbbképzés hatékonyságának előmozdítása.

A célkitűzésnek megfelelően a Munkabizottság egy cementkémiai témával foglalkozó aspiránsi munkát vitatott meg, és egy külföldi szilikátkémiai kutatóintézet (a würzburgi Max-Planck-Institut für Silikatforschung) munkájáról hallgatott meg beszámolót.

2.2.2.8. Vegyipari Gépészeti Munkabizottság

A Munkabizottság 1966 májusában tartotta alakuló ülését. Az alakuló ülés napirendjén a Munkabizottság tevékenységi körének kialakítása szerepelt, valamint javaslattétel a Munkabizottság soron következő előadó üléseire.

A Munkabizottság 1966 decemberében tartotta első előadói ülését, amelyen Horányi Róbert számolt be a szupercentrifugák kinetikai vizsgálatáról. A beszámolót élénk vita követte.

A Munkabizottság a beszámoló után megvitatta az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság kiadásában megjelent és a Vegyipari Gépészeti Munkabizottság tudományterületéhez tartozó tanulmányokat, illetve az azokhoz való hozzászólás módját.

A Munkabizottság tagjainak aktív közreműködésére jellemző az a tény, hogy már az 1967. évre összegyűltek a jelentkezések a Munkabizottság előtt megvitatásra kerülő előadásokra és beszámolókra.

2.2.2.9. Vegyipari Műveleti Munkabizottság

A Munkabizottság az 1966. évben két ülést tartott, amelyeken a Bizottság a korábbi irányelveknek megfelelően folytatta tevékenységét.

Az első ülés 1966. júniusában volt Budapesten. Ebből az alkalomból a következő napirendi pontokra került sor:

Ser Vladimir (Az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete) előadása filmabszorpciós kísérleteiről. Az előadó készülő kandidátusi értekezésének témáját ismertette, amely aktuális témájánál fogva került a Munkabizottság napirendjére. Az előadás élénk vitát váltott ki mind a tárgykör, mind a munkamódszerek kérdésében.

Hodossy Lajos (Veszprémi Vegyipari Egyetem) beszámolója csehszlovákiai tanulmányútjáról. A beszámoló a vegyipari műveleti oktatás és kutatás helyzetét ismertette az előadó által meglátogatott számos intézménynél.

A második ülés 1966 decemberében volt Budapesten. Ebből az alkalomból a következő napirendi pontokra került sor:

BENEDEK PÁL (Vegyipari Tröszt) előterjesztése a vegyipari üzemek tervezéséhez és irányításához szükséges döntések tudományos megalapozására készülő számítási programról. Az előadó az e területen dolgozók közreműködését kérte. A téma egyes részleteit ALMÁSY GEDEON (Vegyiműveket Tervező Vállalat) ismertette, valamint PALLAI IVÁN (Az MTA Automatizálási Kutató Intézete) adott tájékoztatást szervezési kérdésekben. A Munkabizottság csatlakozott a felhíváshoz, hogy minél szélesebb kooperáció alakuljon ki a program kidolgozására.

SZABÓNÉ HAJDÚ HAJNALKA (A Budapesti Műszaki Egyetem Vegyipari Műveletek Tanszéke) előadása az impulzus és hőátadás hasonlóságairól. Az előadás kapcsán oktatási kérdésekről alakult ki termékeny vita.

SZEKERES GÁBOR (Nehézipari Minisztérium) előterjesztése a hazai vegyipari műveleti kutatás területi felméréséről, a felmerülő ipari igényekről a vegyipari műveleti kutatással szemben, a vegyipari műveleti szakirodalmi információkról. Kérte, hogy a Munkabizottság foglalkozzék a felvetett kérdésekkel és tegyen javaslatot a következő ülésen.

3. A Tudományos élet

3.1. Előadóülések — tanácskozások

Az elmúlt esztendőben nyilvános osztályülésen kizárólag külföldi vendégelőadók előadásai hangzottak el. A hazai kutatók, a bizottsági üléseken és a munkabizottsági üléseken szervezett előadásokon szerepeltek, ahol a szűkebb szakterület tudományos dolgozóinak részvétele biztosította az érdemi megbeszélést és a vitát.

Az 1966. évre vonatkozó adatokat az alábbi adatok illusztrálják:

	Előadások száma
Nyilvános osztályülésen	4
A Szerves Kémiai Bizottságban	16
A Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottságban	7
A Katalízis Munkabizottságban	11
A Kolloidkémiai Munkabizottságban	7
A Műanyagkémiai Munkabizottságban	17
A Vegyipari Gépészeti Munkabizottságban	1
A Vegyipari Műveleti Munkabizottságban	7

A „Nagymolekulájú Vegyületek Multilaterális Problémabizottsága" az Osztály rendezésében — amelyben a Műanyagkémiai Munkabizottság aktívan közreműködött — 1966. szept. 1 és 3. között Balatonvilágoson tartotta tanácskozását. A Konferencián a szocialista akadémiák képviseletében 2 bolgár, 4 csehszlovák, 8 német, 3 lengyel, 2 szovjet és 13 magyar delegátus vett részt. A program nyitó és záró aktusaként a Multilaterális Problémabizottság

ülései szerepeltek, majd az egyes delegációk beszámolói következtek a fontosabb kutatási eredményekről és a kutatások helyzetéről. A tudományos program mellett széles körű eszmecserékre is jutott idő. Nagy eredménye ennek a tanácskozásnak, hogy a Problémabizottság ezúttal — első ízben — a tudományszervezési program mellett tudományos programot is bonyolított.

A Budapesti Műszaki Egyetem a Kémiai Tudományok Osztályának közreműködésével 1966. szeptember 30-án emlékülést tartott VARGA JÓZSEF és ZEMPLÉN GÉZA akadémikusok halálának 10. évfordulója alkalmával. Az ünnepségen külföldi tudósok is részt vettek és emlékbeszédet tartottak.

3.2. Könyv- és folyóiratkiadás

Az elmúlt év folyamán az Osztálynak 9 könyve jelent meg összesen 270,6 ív terjedelemben, részben magyar, részben idegen nyelven. Szakterületi megoszlásuk a következő:

szervetlen kémia	2
szilikátkémia	3
fizikai kémia	1
analitikai kémia	2
tudománytörténet	1

Ezek közül magyar nyelven jelent meg:

BOR GYÖRGY: A fém-karbonilok és származékaik kémiája,

LENGYEL BÉLA, BOKSAY ZOLTÁN, CSÁKVÁRI BÉLA: A szilikátüvegek elektromos tulajdonságai (Szilikátkémiai monográfia sorozat),

„Kontakt Katalízis" SZABÓ ZOLTÁN szerkesztésében

K. B. JACIMIRSZKIJ: A kémiai analízis kinetikus módszerei c. műve KRAUSZ IMRE fordításában.

Idegen nyelven kerültek kiadásra:

Proceedings of the Symposium on Coordination Chemistry, 1964.,

Proceedings of the Eigth Conference on the Silicate Industry,

DÉRI MÁRTA: Ferroelectric Ceramics, FINÁLY ISTVÁN fordításában,

SZABADVÁRY FERENC: History of Analytical Chemistry, SVEHLA GYULA fordításában,

BRAUN-TÖLGYESSY: Radiometric Titrations, FINÁLY ISTVÁN fordításában

Könyvkiadásunkat értékelve elmondható, hogy a megjelent könyvek tudományos színvonala megfelelő, amit többek között az is bizonyít, hogy a magyar nyelvű megjelenést rendszerint követi az idegen nyelvű kiadás is. Ugyanakkor megállapítható, hogy az idegen nyelvről magyarra fordított művek száma már elenyészően csekély. Könyvkiadásunkban új forma a szerzői

munkaközösségek által készített monográfia. Várható, hogy a jövőben ezeknek száma növekszik.

Az Osztály folyóiratai közül az *Acta Chimica* az 1966. évben 4 kötetben összesen kb. 113 ív terjedelemben jelent meg (a 47. kötet 1. füzetétől az 50. kötetig bezárólag).

Az 1966. évben a folyóiratban megjelent dolgozatok tárgykör szerinti megoszlása a következő:

Analitikai kémia	28 dolgozat
Szervetlen kémia	10 „
Fizikai kémia	48 „
Szerves kémia	42 „
Kémiai Technológia	10 „
Összesen:	138 dolgozat

A dolgozatok alábbi nyelvi megoszlásban jelentek meg:

Angol	93 dolgozat	67%
Német	41 „	29%
Egyéb	4 „	4%

A szerkesztőségbe az elmúlt év folyamán érkezett dolgozatok számát az előző évek adataival egybevetve az alábbi összeállítás mutatja:

1962	1963	1964	1965	1966
140	121	189	193	223

A növekvő tendencia örvendetes, figyelembe kell azonban venni, hogy ennek oka részben az, hogy az 1966 tavaszán Budapesten megtartott analitikai, illetve fizikai-kémiai tárgykörű konferenciák számos előadója, köztük illusztris külföldiek is, írásbeli felkérésre átengedték közlésre az előadás általában kiegészített anyagát. Minden bizonnyal ez az oka annak is, hogy az előző évi helyzethez képest a szerves kémiai tárgykörű dolgozatokkal szemben megnőtt a szervetlen, analitikai és fizikai-kémiai jellegű dolgozatok száma.

Az 1966. év utolsó napjaiban jelent meg a lap jubileumi 50. kötete, amely a legjelesebb hazai szakemberek közleményei mellett több neves külföldi tudós dolgozatait is tartalmazza. A jubileumi kötetből, amelynek ünnepi jellegét a fedőlap is mutatta, a Kiadó közel száz példányt küldött szét külföldi tudósoknak.

A Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei az 1966. évben két kötetben (25. és 26. kötet), összesen 56 nyomtatott ív terjedelemben jelent meg. A 26. kötet összevont 1—2. számával kezdődően a folyóirat új néven — *Kémiai Közlemények* — és új köntösben lépett az olvasók elé. A 25. és 26. kötetben megjelent anyag tárgykör szerinti megoszlása a következő:

	1965-ben (23. és 24. kötet)	1966-ban (25. és 26. kötet)
Előadás	13	13
Összefoglaló értekezés	26	21
Tanulmányúti és egyéb beszámoló	18	26
Könyvbírálat	—	6
Összesen:	57	66

A 26. kötettől kezdődően bevezetett új rovatban „Az Osztály hírei" címmel a szerkesztőség rendszeresen kívánja olvasóit tájékoztatni az osztály tevékenységéről, az elhangzott előadásokról, külföldi vendégekről, külföldi tanulmányutakról és kongresszuson való részvételekről, doktori és kandidátusi védésekről, valamint tudományos fokozatok odaítéléséről.

A szerkesztőséghez érkezett kéziratok száma kielégítő volt.

3.3. Nemzetközi kapcsolatok

Tudományos életünk nemzetközi kapcsolatai az elmúlt idők folyamán tovább bővültek. Ennek jellemző mutatója a magyar kutatók külföldi szereplése. A kiutazók száma az 1965. évi 94 fővel szemben 1966-ban 116 főre emelkedett. Megoszlásuk a következő:

Tudományos tanácskozáson részt vett	49 fő
akadémiai egyezmény keretében kiutazott	33 „
hosszabb tanulmányutak, ösztöndíjak	13 „
egyéb kiutazások (delegáció, meghívás stb.)	21 „
Összesen kiutazott:	116 fő

A hosszabb tanulmányutak, ösztöndíjak számának növekedése rendkívül kedvező, mert lehetőség nyílik egyes kutatási területek, korszerű módszerek olyan fokú megismerésére, elsajátítására, amely lehetővé teszi a hazai meghonosítást, fejlesztést, ill. módszerbevezetést.

Figyelmet érdemelnek az egyezményes keretben megvalósuló kiutazások is, mert mögöttük közös kutatási témák és nagyszámú külföldi vendég — 1966 folyamán 54 fő — tanulmányútja, látogatása húzódik meg.

1966 folyamán 5 szocialista ország akadémiájával összesen 5 multilaterális és 14 bilaterális téma közös kidolgozásában működtünk együtt; a SzUTA-val 2 multi- és 2 bilaterális, a CSTA-val 6 bilaterális, a BNTA-val 3 multi- és 3 bilaterális, a BTA-val 1 és a Jugoszláv Szocialista Szövetségi Köztársaság Tudományos Tevékenységet Koordináló Szövetségi Tanácsával 2 bilaterális témában.

Ezenkívül patronáljuk a Kubában folyó élelmiszerkémiai kutatásokat az MTA és KTA között érvényben levő tudományos együttműködési egyezmény alapján. E munka eredményeképp a KTA keretében létrejött az Élelmiszerkémiai Kutató Intézet.

Örvendetes az is, hogy míg a közös kutatási témák kezdetben többékevésbé formálisak voltak, ma már egyre inkább élő kapcsolattá válnak; ez pedig a téma tényleges munkamegosztásos művelésén, anyagok és modellek kicserélésén, a kooperációban résztvevő felek ismételt kölcsönös látogatásán át közös publikációkban lefektetett eredményekig vezet.

Megjegyzendő, hogy a valóságos együttműködés egyre növekvő mértékű támogatása mellett megszűnőben vannak a reális alapot nélkülöző kooperációk. Fontos feladat ugyanakkor, hogy a jövőben csak olyan közös kutatási témákat javasoljunk, amelyekre vonatkozólag az érdekelt intézetek tisztázták az együttműködés lehetőségeit, feltételeit, módjait, s erről írásban is megállapodtak.

Külföldi kapcsolataink elmélyítését szolgálják a különmeghívások keretében lezajló látogatások is. 1966-ban az Osztály meghívására 7 tudós látogatott hazánkba.

Kapcsolataink külföldi tudósokkal azoknak a nemzetközi szervezeteknek a keretei között is bővülnek, ahol nemzeti bizottsággal rendelkezünk.

Az IUPAC V. 6. Bizottsága (Commission on Equilibrium Data) kinevezett tagjává (Titular Member) választotta Beck Mihályt, a kémiai tudományok doktorát.

Az IUPAC védnöksége alatt, a Magyar Kémikusok Egyesülete rendezésében, a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának támogatásával 1966. április 20—23. között tartották meg Budapesten a „Fizikai kémiai módszerek alkalmazása az analitikai kémiában" c. konferenciát, ahol az Unio elnöke W. Klemm professzor és az Analitikai Osztály képviselője H. Malissa professzor vettek részt. A konferenciát mindketten színvonalas, jól sikerült rendezvénynek ismerték el.

A „The Combustion Institute" nemzeti bizottsága tevékenységének eredményeként jelent meg a Kémiai Közleményekben az „Égéstani Nomenklatúra".

A CITCE nemzeti titkára, Lengyel Sándor, a kémiai tudományok doktora részt vett a CITCE 17. kongresszusán, ahol megválasztották a 9 tagú vezető testület (Board) tagjává.

4. Gazdasági tájékoztató

Szerves kémiai kutatások:

Költségvetés és támogatás beruházás nélkül *12,5 millió Ft*

Ez az összeg magában foglalja a Központi Kémiai Kutató Intézet szerves kutatásának közvetlen kutatási működési kiadásait, ezzel a kutatással foglalkozók béralapját járulékos költségek nélkül, a Központi Kémiai Kutató Intézetbe beolvadt Sztereokémiai Kutató Csoport évi költségve-

tését, a Kémiai Szerkezeti Kutató Laboratórium évi költségvetésének egyharmadát, az egyetemi szerves kémiai kutatócsoportok támogatását (rezsiköltség nélkül), valamint a kutatócsoportok akadémiai dolgozóinak éves béralapját járulék nélkül.

Egyéb kémiai kutatások:

Költségvetés és támogatás beruházás nélkül *20,7 millió Ft*

Ez az összeg magában foglalja a Központi Kémiai Kutató Intézet éves költségvetését a szerves kémiai kutatás nélkül, a Műszaki Kémiai Kutató Intézet teljes évi költségvetését, a Kémiai Szerkezeti Kutató Laboratórium évi költségvetésének kétharmadát és az egyetemi egyéb kémiai kutatócsoportok támogatását (rezsiköltség nélkül), valamint a kutatócsoportok akadémiai dolgozóinak éves béralapját járulékok nélkül.

Intézeti beruházás 1966. évi keretszám: *11,3 millió Ft*
Intézeti építkezési keretszám: *8,7 millió Ft*
Egyetemi kutató csoportok beruházási keretszáma:
Szerves kémia: *2,7 millió Ft*
Egyéb kémia: *2,2 millió Ft*

Létszám:

Szerves kémia: *221 fő*

Magában foglalja a Központi Kémiai Kutató Intézet szerves kémiai kutatással foglalkozók létszámát; a Központi Kémiai Kutató Intézetbe beolvadt Sztereokémiai Kutató Csoport teljes létszámát, a Kémiai Szerkezeti Kutató Laboratórium létszámának egyharmadát és az egyetemi szerves kémiai kutatócsoportok létszámát.

Egyéb kémia: *325 fő*

Magában foglalja a Központi Kémiai Kutató Intézet létszámát (szerves kémiával foglalkozók nélkül), a Műszaki Kémiai Kutató Intézet teljes létszámát, a Kémiai Szerkezeti Kutató Laboratórium létszámának kétharmadát, valamint az egyetemi egyéb kémiai kutatócsoportok létszámát.

HOZZÁSZÓLÁSOK AZ OSZTÁLYVEZETŐSÉG BESZÁMOLÓJÁHOZ

NAGY FERENC akadémiai levelező tag:

A Kémiai Osztály vezetőségének most elhangzott beszámolója három év eredményes munkájáról adott számot. Osztálytitkárunk is említette, hogy a múlt vizsgálata elsősorban azért érdekes számunkra, hogy annak alapján kijelöljük a legközelebbi jövőnek, a mának és a holnapnak a teendőit. Ebben a szellemben kívánok én is hozzászólni a beszámolóhoz.

Az első olyan probléma, amelyet mint a jövendő egyik teendőjét látok, az új gazdasági mechanizmus mibenlétének tisztázása kutatóintézeti, kutatói relációban. Ezzel kapcsolatban mindjárt két veszélyt látok. Az egyik veszély az, hogy a szakmai fórumok véleménye szerint ez a pénzügyi és gazdasági szervek feladata, és várakozó álláspontra helyezkednek. A másik veszély az, hogy a gazdasági szervek is tényleg így látják, és így is cselekszenek. Azt, hogy ez a két veszély mennyire reális, mutatja az is, hogy az osztálytitkár beszámolójában az a kifejezés, hogy „új gazdasági mechanizmus", el sem hangzott. Ugyanakkor — hogy a veszély másik oldalára is példát mondjak — hivatkozom a Pénzügyminisztériumnak pár héttel ezelőtt kiadott, talán sokak előtt ismeretes tervezetére, amely a szakmai vezetőséghez el sem jutott, csupán a gazdasági vezetők kapták meg. Annak jellemzésére, hogy ez a tervezet milyen, példaképpen csak azt az egyet említem meg, hogy tervezi a fogyóeszközöknek leltári számmal való ellátását. Azt hiszem, mindenki belátja, mit jelent az, ha minden csavarhúzót, harapófogót, Bunsen-égőt stb. leltári száma után kell keresgélni.

Éppen ezért én nagyon fontosnak tartanám, hogy elébe menjünk az új gazdasági mechanizmusnak, és ne legyen ilyen várakozó álláspont. Tudniillik még lényegesebb veszély az, hogy most nagyon sok ember összes ötleteit az új gazdasági mechanizmusra hivatkozással igyekszik érvényesíteni. Pedig attól, hogy valamilyen rendeletre ráírjuk, hogy „új gazdasági mechanizmus", az a rendelet még nem válik valóban az új gazdasági mechanizmus szellemét elősegítő rendeletté. Mi is lenne az új gazdasági mechanizmus szelleme? Szerintem az új gazdasági mechanizmus szelleme elsődlegesen azt kívánja, hogy egyrészt a gazdaságosság fokozását, másrészt az önállóságot és a rugalmasságot igyekszünk szem előtt tartani. Ezekre a kérdésekre szeretnék a következőkben kitérni, mégpedig a tudományszervezés területén. Ami a tudományszervezés kérdését illeti, bár néha úgy vetik fel, hogy a tudománnyal foglalkozzunk inkább, ne a tudományszervezéssel, a kettő mégis szorosan összefügg egymással. Olyan ez — hogy egy hasonlattal éljek —, mint a kígyónak a bőre, amely hozzátartozik a kígyóhoz, viszont egy idő múlva, miután szűk lett, a kígyó leveti azt a bőrt, és egy másik bőrt vesz fel. Mindaddig, amíg a bőr védi a kígyót, és elősegíti a fejlődését, nagyon jó, de egy idő múlva már gátjává válik a kígyó fejlődésének, és akkor a kígyó leveti. Valami ilyesfélét kellene tennünk nekünk is a tudományszervezéssel: időnként nagyon aktuális felülvizsgálni, mennyiben válik szűkké vagy mennyiben segíti tényleg azt, amire hivatva van, tehát a tudomány művelését és fejlődését.

Néhány ilyen problémát említenék. Az első ilyen probléma a kutatóintézetek szervezete. Magyarországon 1945 előtt alig létezett kutatóintézet, és amikor az ötvenes években megalakultak az intézetek, bizonyos fokig „vak vezet világtalant" alapon mindenkinek csak elképzelése volt arról, hogy milyen is az in-

tézeti élet. Maguknak az igazgatóknak és az osztályvezetőknek sem volt iskolájuk intézetvezetésből, intézetszervezésből. Azt gondolom, az elmúlt 10—12 év alatt megérett a helyzet arra, hogy most már összegyűjtsük tapasztalatunkat, és megnézzük, hogy tényleg mennyire jó a „kígyóbőr" és az intézetek szervezete mennyire segítik elő a tudomány művelését. Ezzel kapcsolatban már az Elnökségnek is volt egy határozata, és némely intézetben már hallottam arról, hogy próbálnak olyan formát keresni, amely jobban elősegíti a tudomány művelését.

Ezzel a problémakörrel kapcsolatban felvetődött a beszámolóban a kádercsere kérdése. Úgy érzem azonban, hogy ez a kérdésnek csupán az egyik oldala. Nem foglalkozva most a dolog szociális oldalával, van olyan probléma is, hogy a tudományos munkába mindinkább benyomul a technika, és emiatt a tudománynak a mesterségbeli oldala is növekszik. Értem ez alatt a nyelvtudást, az irodalmazni tudást és a műszerekhez való értést. Ha tehát mi nagyon erőltetjük a kádercserét, akkor esetleg odajutunk, hogy állandóan új embereket kell betanítanunk az irodalmazásra, a műszerekkel való foglalkozásra és ráállítanunk nyelvtanulásra, így azután mindig csak tanítunk, de sohasem fogunk kutatni. Ebből a szempontból tehát nagyon megfontolandók a kádercsere arányszámai.

Ugyanakkor felmerül egy másik kérdés is, amelyet az osztálytitkár is említett. Nagyon sokszor tapasztalható bizonyos megmerevedés, a túlzott ragaszkodás egyes témákhoz. Ez a megmerevedés bizonyos témák mellett nem a kezdő kutatók, hanem éppen fordítva: a vezető kutatók sajátsága. Visszatérve az intézetszervezés problémájára, felmerül az a kérdés, nem merev-e a mai osztályokba való szervezés, amikor a vezetői létszámban igen nagy arányban fiatal emberek vannak; vajon nem ez a szervezeti forma okozza-e a megmerevedést, nem lenne-e jobb eltérni ettől a szervezettől és témavezetőket kijelölni. A témavezetői szervezeti formában nem ragaszkodnék az osztály- és csoportbeosztáshoz. Egy vezetőnek gazdasági, állami feladata is van. Ebből a szempontból jó az osztályszervezet. Nem bizonyos, hogy ez a merev osztályszervezet — éppen a tudomány gyors fejlődése és változása miatt — minden esetben hasznos a tudományra is. Felmerül tehát a kérdés, nem volna-e célszerűbb ezért is a szükségletekhez igazodó témák szerinti témavezetőket kijelölni.

Ugyancsak az új gazdasági mechanizmus szellemében jegyezném meg azt, hogy a Kémiai Osztálynak növelnie kellene az intézetek önállóságát. Konkrét példát mondok erre: a tanulmányutak intézését.

Hallottuk a beszámolóból, hogy mintegy 300 kutató tartozik a Kémiai Osztályhoz. A tanulmányutakra név szerint kell beadni a javaslatokat. Nem hiszem, hogy az osztályvezetőség személy szerint ismerné a 300 kutatót, és képes lenne eldönteni, hogy még a javasoltak közül is személy szerint ki a legmegfelelőbb; azt meg éppen nem tudják áttekinteni, hogy kit hagyott ki esetleg az intézet.

Célszerű volna az intézetekre bízni a személy szerinti kiválasztást. Az osztályvezetőség adja meg a kereteket valamilyen súlyozó faktor szerint. Az intézetek kutatói létszámát szorozza meg a súlyozó faktorral, mondja meg, hogy egy intézet kap mondjuk két szovjet utat, egy NDK-utat, de azt, hogy erre személy szerint kiket jelöljön ki az intézet, bízza magára az intézetre, hiszen az intézet rendelkezik olyan információkkal, hogy személy szerint ki a legalkalmasabb egy ilyen útra.

Egy másik ilyen probléma, amely a gazdaságosság kérdését érinti, a nagy műszerekkel kapcsolatosan merül fel. Itt most nem több pénzt kérek,

hanem olyan dolgot akarok megemlíteni, amit az ipar már régen alkalmaz: a műszerek amortizációját.

A Kémiai Osztály területén ugyanis az elmúlt pár év alatt nagyon szépen fejlődött a nagy műszerek beszerzése. Nyilván még több pénz is mehetett volna erre, de most nem erről kívánok beszélni, hanem arról, hogy ezek a nagy műszerek idővel elvileg elavulnak. Ezért nagyon helyesnek tartanám azt, ha a Kémiai Osztály a rendelkezésre álló műszerberuházási keretek egy részét visszatartaná a meglevő műszerek korszerűsítésére. Meg kellene állapítani, hogy mennyi egy ilyen nagy műszernek az erkölcsi kopási (elavulási) ideje — 5 vagy 6 év, nem tudnám pontosan megmondani — és a meglevő műszerparknak az értékét az évek számával elosztva adódnék az az évi összeg, amelyet nem új típusú műszerek beszerzésére kellene fordítani, hanem a meglevő műszereknek korszerűbb változatokkal való kicserélésére. Tudniillik most összeáll egy tudományos garnitúra, amely ért pl. az NMR-hez és az ESR-hez, tudományosan dolgozik vele pár évig, ez a garnitúra mint műszaki tőke itt van számunkra; nyilván vétek volna ezt a garnitúrát nem eléggé kihasználni, tehát nem biztosítani azt, hogy 5—6 évenként szükségképpen megkapja az általa használt műszernek egy-egy modernebb változatát. Jó volna tehát, ha a beruházási összeg egy részét ilyen értelmű amortizációra használnánk fel.

A következő kérdés, amelyet érinteni kívánok, az Osztály szervezeti felépítése bizottságokra. A tudományok tagozódása már több fórumon felmerült. A Magyar Tudomány áprilisi számában megjelent Farkas Jánosnak egy nagyon jó összeállítása a tudomány strukturális tagozódásáról. Ebben a közleményben azt olvassuk, hogy például UNESCO-adatok szerint a kémiát 9 alcsoportra osztják fel. Az amerikai szakértői listák felosztása szerint a kémiai tudomány 76 alcsoportra oszlik fel. Egy szovjet enciklopédia alapján a kémiai tudomány 49 alcsoportra osztható fel. Az Új Magyar Lexikon szerint a kémiai tudományt 41 alcsoportra lehet felosztani.

Azért említem meg ezt, mert a kémiai tudománnyal foglalkozók létszámából kifolyólag és a tudomány általános fejlődéséből kifolyólag — úgy érzem — ma már nem elégséges a kémiának nálunk szokásos eddigi felosztása, körülbelül öt területre. De a szakemberekkel való gazdálkodás is eredményesebb lenne, ha megvalósítanánk a kémiának a területi felosztását, tehát az Osztály ne ezzel a négy vagy öt alaptárggyal foglalkozzék, mint a fizikai kémia, analitikai kémia stb., hanem a reális helyzetből induljunk ki.

Ha ez a felmérés meglenne, ez két szempontból lenne hasznos. Először látnánk azt, hogy az egyes tudományterületeken tényleg hogyan állunk káderek szempontjából, tehát a meglevő embereket be lehetne osztani ezekbe a kategóriákba. De itt mindjárt jelzem ezt, hogy a kategórizálás emberi tevékenység, a valóságban mindig olyan esetek vannak — vagy legalábbis elég nagy százalékban —, amelyek nem férnek be egy kategóriába. Ez azonban nem is baj, hiszen a kategorizálás különböző szempontok szerint lehet jó. Például a statisztikában megadjuk az ország lakosságát nők és férfiak száma szerint, keresők és nem keresők szerint. Melyik jobb? Nyilván nincs is értelme így feltenni a kérdést. Ugyanígy a kémia kategorizálásánál is lehet metodikai kategorizálást végezni, vagy lehet a célkitűzést tekintve kategóriákat kialakítani. Ilyen értelemben tehát mindenki több kategóriába is beleférne.

Ugyanígy a bizottsági hálózatot is ennek a kategorizálásnak megfelelően kellene kiépíteni. Egy-egy témabeszámolót nemcsak egy bizottság előtt lehetne tartani — természetesen egy-egy nagyobb lélegzetű beszámolót esetleg egy

bizottság előtt—, hanem ugyanazt a komplex témát különböző szempontokból vizsgáló többféle bizottság előtt. Mondjuk például az apparatura szerint volna egy olyan kategória: röntgenesek. Itt nyiván a metodikai problémák kerülnének előtérbe. Ugyanakkor a szubsztrátum szerint lenne egy szerkezeti bizottság, az előtt is elhangzanék a beszámoló, de ott már nem a röntgenkészülékről beszélnénk, hanem a szerkezetvizsgálat eredményéről.

Ez lenne az a piramisos felépítési rendszer, amelyen az Osztály felépülne. Lennének ezek a bizottságok, ezután ezeknek a bizottságoknak alapján — nem akarok szavakhoz ragaszkodni — főbizottságok vagy összefoglaló bizottságok, és így menne fel a szervezet az osztályvezetőségig.

Ma a felépítés — úgy érzem — eléggé foghíjas. Ahogyan a fogaskerékáttételnél van egy optimum, úgy gondolom, az ilyen szervezési áttételeknél is van egy optimum, tehát van egy optimuma annak, hogy az osztályvezetőség közvetlenül hány bizottsághoz kapcsolódik, és hogy azok a bizottságok további hány munkabizottsághoz kapcsolódjanak.

Legyen szabad az intézetfejlesztéssel kapcsolatban még egy kérdést felvetnem. Ha a rentabilitásról beszélünk, akkor van még egy szempont azon túlmenően, hogy ezen a tudományágon, a kémián belül hány részág van: ez a második szempont pedig az emberanyag. Ennek a szempontnak a tekintetbevételével eléggé elmaradtunk. Tudniillik a rentabilitáshoz az is hozzátartozik, hogy olyasmivel foglalkozzunk, amihez van emberanyagunk. Nem elegendő az, hogy valaki mindent elvállal, bármilyen új területről van szó. A sikernek nagyon kis reménye fűződik az ilyen vállalkozásokhoz. Ezért fontos szempont az, hogy az intézetfejlesztésnél, kutatócsoport-fejlesztésnél és egyéb ilyen fejlesztésnél nem elegendő csupán a szakmai igényt figyelembe venni. Különösen vonatkozik ez a tempóra. Egy fiatal embert azzal lehet a legjobban tönkretenni, ha egyszerre nyolc munkatársat adnak neki, mert akkor ő maga nem fog ráérni olvasni, csak kitalál munkákat az embereknek.

SCHAY GÉZA akadémikus:

Nem célom, hogy az előttem szólóhoz hasonlóan átfogóan szóljak hozzá az elhangzott beszámolóhoz, ez nem is lehet a feladatom, hiszen az Osztályvezetőség beszámolójáról van szó, amelynek magam is tagja vagyok. Még kevésbé akarok kritikát gyakorolni, legfeljebb megjegyezhetem, hogy a beszámolót egészében igen szépnek és sikerültnek tartom. Mivel azonban a részleteket tárgyaló ülésen nem tudtam jelen lenni, egy-két kiegészítést szeretnék hozzáfűzni, és itt mindjárt kapcsolódhatok NAGY FERENC hozzászólásának egyes részleteihez.

NAGY FERENC tudományterületünknek részletesebb és piramidálisabb — és a magam részéről még egy ilyen szép latin szót fűznék hozzá: formidálisabb — felosztását tartja kívánatosnak. Ezzel a magam részéről elvben teljesen egyetértek, de fel akarom hívni ezzel kapcsolatban a figyelmet az elaprózódás veszélyére. Félő, hogy a részletesebb tájékozódás mellett elvész az egész terület átfogó áttekintése.

A Kémiai Tudományok Osztályának sokkal szélesebb körű érdekeltségénél jóval szűkebb keretben, a gondozásom alatt álló Intézetben is küzdenünk kell az elaprózódás veszélye ellen. Annak ellenére, hogy mindenképpen igyekszünk elérni az Intézet osztályai közötti minél szorosabb együttműködést és kölcsönös támogatást, sajnos mégis előfordul, hogy nem mindig tudja a

jobb, mit csinál a bal. Még egy intézeten belül is annyira el vannak foglalva a kutatók saját problémáikkal, hogy túlterhelésnek érzik az alapos tájékozódást a többiek munkájában. Ha a kémiai tudományok területét az eddigi gyakorlaton túlmenően parcellázzuk fel, számolnunk kell azzal a veszéllyel, hogy az egyes ágak elidegenedése egymástól fokozódik. Ez ellen kell, és bizonyára lehet is hathatósan küzdeni, de csak akkor, ha tudatában vagyunk annak, hogy minden ilyen felparcellázás — amire egyébként NAGY FERENC is helyesen rámutatott — mesterséges. Nem szabad a felosztást szentírásnak tekinteni, a valóságban mindig sokszoros átfedések érvényesülnek, és ezeket nem szabad figyelmen kívül hagyni.

Az Osztályvezetőség beszámolójához fűzendő egyik megjegyzésem is éppen a szomszédos területek közötti elidegenedés veszélyét példázza. A beszámoló csak néhány kiemelt tudományterületen elért eredmények behatóbb elemzésével foglalkozik. Ezek között szerepel a szerves kémia, ezen belül is a peptidkémia és az elméleti szerves kémia. Bár a beszámoló mély benyomást tesz, és a Központi Kémiai Kutató Intézetben elért szerves kémiai eredmények egy jelentékeny részét is jólesően méltatja, mégis fel kell hívnom a figyelmet, hogy az Intézetnek van egy Anyag- és Molekulaszerkezeti Osztálya, amelynek a keretében szintén folynak értékes szerves kémiai munkák, de ezek egyrészéről a beszámolóban nincs szó, nyilván azért, mert az osztály nevében véletlenül a szerves kémia szó nem szerepel. Így pl. nemzetközileg is figyelmet keltett kvantumkémiai kutatások folynak a DNS elektronszerkezetével kapcsolatban, amelyek biológiai szempontból is jelentősek, de úgy vélem, hogy mégis csak van közük az elméleti szerves kémiához, sőt talán még a peptidkémiához is, bár természetesen peptidkémia és fehérjekémia nem egy és ugyanaz. Nem is tudom, hogy ezek a kutatások egyáltalában tudomására jutottak-e a Szerves Bizottságnak? Ha nem, ez hiba, és éppen azt az állításomat példázza, hogy még a mai, nem annyira felparcellázott bizottsági struktúra mellett sem tudjuk sokszor, hogy mi történik a szomszédban.

Másik példaképpen említhetem, hogy a spektroszkópiai csoport is végez, szép eredménnyel, olyan kutatásokat, amelyek az elméleti szerves kémia körét legalábbis érintik. VARSÁNYI GYÖRGY pl. külföldi felkérésre terjedelmes munkát írt, amelyben rendszeresen és részletesen elemzi a benzol és benzolszármazékok spektrumait, ehhez különféle számítások kapcsolódnak az elektroneloszlásokra, a szubsztituenshatásokra, erőállandókra, kötések jellegére vonatkozóan ezekben az alapvetően fontos szerves molekulákban. Nézetem szerint az elméleti szerves kémia területén elért akadémiai eredmények között ezeknek is helyük volna.

Hasonló példát hozhatok fel az analitikai kémiával kapcsolatban is. A magam részéről a beszámolóban felsoroltak mellett jelentős eredménynek tartom, hogy röntgendiffrakciós csoportunk igen szépen oldotta meg sokkomponensű agyagásványok kristályösszetételének a meghatározását, nemzetközileg is élen haladó módon. Igaz, hogy ez nem annyira a kémia, mint inkább a szilikát- és kerámiaipar szempontjából fontos, de mégiscsak analitika, ha nem is a szokványos értelemben, sőt műszeres analitika, hiszen a röntgendiffrakciós készülék is van olyan műszer, mint pl. a spektroszkóp.

Ezeket a példákat csupán azért hoztam fel, hogy rámutassak, hogy még az Osztály területén is milyen nehézségekbe ütközik egy-egy részterület valóban áttekintő értékelése. Még nagyobbak a nehézségek, ha túl akarunk tekinteni az akadémiai kutatóhelyek körén. Az osztálytitkár elvtárs is pedzette már

az egyéb kutatóhelyekkel való kapcsolatot az alapkutatások vonatkozásában, megjelölve ezt mint feladatot, amire nézve vannak is már biztató előjelek. Nézetem szerint azonban nagy energiával kellene igyekeznünk, hogy valóban tájékozódjunk az egyetemi intézetekben, tanszékeken és az ipari kutatóintézetekben folyó alapkutatásokról.

Ehhez kapcsolódva emlékeztetek arra, hogy a beszámoló hiányként említette a polimérek mechanikai tulajdonságainak a kutatását. Az ezzel kapcsolatban elhangzott javaslatot, hogy ezt a területet engedjük át a fizikusoknak vagy a műszakiaknak, nem tartom szerencsésnek. Ha nem is általános polimer-vonatkozásban, de a gumik és kaucsukok vonatkozásában az annakidején általam szervezett Gumiipari Kutató Intézetben súlyt helyeztem ilyen kutatások folytatására, és azok ott azóta is igen szép eredményekkel járnak. Tapasztalatból mondhatom, hogy a vizsgált anyagok kémiai ismerete nélkül ezen a téren nem lehet előre jutni, ezt pedig fizikusoktól és mérnököktől hiába várjuk. A feladat komplex ugyan, de meggyőződésem, hogy csak az a megnyugtató megoldás, ha olyan emberek kezébe tesszük le, akik elsősorban a műanyag- és polimerkémiához, az általános fizikai kémiához értenek, és természetesen a fizika alapjaival is tisztában vannak, és akiket fizikus vagy mérnök eredményesen segíthet.

Még egy rövid megjegyzést engedjenek meg a publikációkkal kapcsolatban. Ismételten felmerült a külföldi folyóiratokban való publikálás kérdése. A vezetésem alatt álló intézet vonatkozásában megállapíthatom, hogy csak elvétve fordul elő, hogy a külföldi publikálás oka a nagyobb publicitás keresése. Ez úgyszólván csak olyankor fordul elő, ha specializált szaklapról van szó, amikor egyáltalában nem várható, hogy az illetékes szakemberek az Acta Chimicából tudomást szerezzenek a közleményről (pl. Journal of Scientific Instruments). Általában azonban, saját tapasztalatom szerint is, a különlenyomat kérésekből megállapítható, hogy Actánknak nem rossz a publicitása. A külföldi publikációk zöme onnan származik, hogy külföldi kapcsolataink, amint a jelentésben is szerepelt, igen örvendetes módon fejlődnek. A külföldi publikációk nagy része külföldi rendezvényeken elhangzott előadásoknak a közlése, a rendezvény gyűjteményes kiadványában, más része pedig kutatóinknak külföldi intézetekben, neves tudósok munkatársaiként végzett munkájáról szóló cikk, amikor természetesen a vezető szabja meg a publikáció helyét. Gondosan kell tehát elemezni, hogy miből adódik az, hogy a közleményeknek pl. csak 50%-a publikálódik az Actában, mert különben az ilyen számadat önmagában igen megtévesztő lehet.

FREUND MIHÁLY akadémikus:

Először is gratulálnom kell ehhez a kitűnő beszámolóhoz, gratulálnom kell az osztályvezetőségnek és az osztálytitkár úrnak sikeres működéséhez. Rendkívül sok eredményről számolt be és ennek során többször felmerült a „petrolkémia" tárgyköre. Ebben a vonatkozásban kívánok pár szót szóni.

Teljesen igaza van az osztálytitkár úrnak abban, hogy az lett volna a helyes megoldás, ha a petrolkémiai kutatócsoport a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet kereteiben létesült volna Veszprémben. Mi is mindig amellett voltunk, és most is amellett törnék lándzsát.

Mint tudvalevő, a rossz pénzügyi viszonyok ellenére veszprémi intézetünket igen nagy mértékben, csaknem 30%-kal sikerül kibővítenünk, ezen-

kívül Tiszaszederkényben egy új petrolkémiai fiókintézetünk létesül. Ennek már az első beruházásrészlete is 6 millió forint. Úgyhogy valójában helyünk, de szükségünk is lett volna arra, hogy egy főképpen alapkutatásokkal foglalkozó akadémiai kutatócsoport működjön az intézetünkön belül.

Ennek a kutatócsoportnak a működése igen széles körű hátteret és támogatást kaphatott volna tőlünk közvetlen ipari kapcsolataink révén és berendezéseink sokoldalúsága következtében. A mi munkánkat szinte kiegészítették volna az olyan kutatási lehetőségekkel és kutatási személyzettel ellátott akadémiai kutatócsoportok, amelyek nálunk sokféle alapkutatás végrehajtásához hiányzanak.

A jelenlegi helyzeten talán még most is változtatni lehetne, ezt fontolóra kellene venni.

Szó volt a Petrolkémiai Munkabizottságról is. Annak idején az volt az Akadémia álláspontja, hogy nem lehet rendes akadémiai bizottság az, amelynek nincs akadémiai kutatóhelye. Ennek a csoportnak most van kutatóhelye. Felvetem tehát azt a kérdést, miért nem lehet ez rendes akadémiai bizottság, hanem munkabizottság.

Azért is szükséges volna, hogy akadémiai bizottság legyen, mert az Akadémiának — akármennyire ellent is mondanak ennek — megvan a maga nagy vonzóereje. Ha az Akadémián rendezünk egy előadást olyan kérdésről, amely szélesebb körben is érdekli a hallgatóságot, akkor százas létszámú hallgatóság is jelen van, míg ha összehívunk pl. a Magyar Kémikusok Egyesületében egy bizottsági ülést, azon tapasztalat szerint 10—20 ember jelenik meg; részben azért, mert a petrolkémia iránt érdeklődőknek legnagyobb része vidéken dolgozik, másrészt pedig azért, mert a Kémikusok Egyesületének annyi bizottsága van, hogy mindig több bizottság tart egyszerre ülést, úgyhogy egyszerűen nem esik nagyobb létszám egy-egy ülésre.

NAGY FERENC kartárs azt ajánlotta, hogy legyen még számos további bizottság. Én elmondhatom, hogy mindenkit, akit a petrolkémiai kérdések érdekelnek, jóformán az összes partnereket most itt találjuk együtt, és akárhány bizottság van, minden bizottságban jóformán ugyanazok szerepelnek.

Ha a petrolkémiai munkabizottság rendes bizottsággá lépne elő, és ha itt tartaná üléseit és előadásait, azoknak igen nagy közönségük volna.

SZÁNTAY CSABA, a kémiai tudományok doktora:

Mind az elnökségi beszámoló, mind az osztálybeszámoló, valamint NAGY FERENC hozzászólása említette a kádercsere problémáját, de ezzel kapcsolatban konkrétumokról nem volt szó. Úgy érzem, az alapprobléma az, ami az osztálybeszámolóban is elhangzott: a keretek, a személyi összetétel megmerevedése. Az elmúlt években túlestünk a nagy mennyiségi fejlődés szakaszán, nem várható, hogy sok új fiatal ember kerüljön a kutatócsoportokba, viszont mindenképpen módot kell adni a fiataloknak arra — ha tehetségesek és rátermettek — hogy a kutatómunkába mindinkább bekapcsolódjanak.

Majdnem minden kutatócsoportban — nálunk is, máshol is — vannak nagyon becsületesen és tisztességesen dolgozó szakemberek, akik azonban kutatómunkára nem a legalkalmasabbak, és nagyon szívesen látná a kutatócsoport, ha rátermettebb emberekkel cserélnék fel őket. Ilyesmi szerepelt a beszámolóban is, de pillanatnyilag semmiféle mód sincs arra, hogy ilyen minőségi káderserét a gyakorlatban végre lehessen hajtani. Az egyetlen mód, ami-

vel ma egy embert a kutatói státuszról le lehetne cserélni, a fegyelmi út, de erre ezek az emberek nem szolgáltak rá, és erre semmiféle reális lehetőség nem is volna.

Az volna a kérdésem az osztályvezetőséghez, milyen reális lehetőséget lát vagy tervez az osztályvezetőség arra nézve, hogy ez a kádercsere — szükség esetén — ténylegesen megvalósítható legyen. Ez az egyik kérdésem.

A másik pedig a publikációkkal kapcsolatos. Említette az osztályvezetőség beszámolója, hogy a kutatók speciális területekről külföldi folyóiratokban publikálnak. Ez sok esetben valóban előfordult, viszont ha ezt a publikációs metódust legalizálni akarjuk, akkor az elnökségi utasítás megfelelő módosítására volna szükség, éspedig a kutatóhelyek vezetőinek a jogkörét kellene kibővíteni, úgy, hogy ha a kutatóhely vezetője úgy látja jónak, hogy a publikáció pusztán a megfelelő publicitás kedvéért egy ilyen külföldi folyóiratban lásson napvilágot, akkor módja legyen erra, hogy ezt saját hatáskörében megvalósíthassa. Úgy tudom, hogy jelenleg az elnökségi utasítás csak egészen speciális esetekben ad erre lehetőséget, például előzetes publikáció esetén vagy megkezdett sorozat folytatásaként.

LŐRINC IMRE miniszterhelyettes, a kémiai tudományok kandidátusa:

Néhány szót szeretnék szólni az ipar és a tudomány kapcsolatáról. Rendkívül nagy érdeklődéssel hallgattam az osztályvezetőség beszámolóját; rendkívül érdekesnek és jónak tartom.

Úgy látom, hogy ez elmúlt évek során nagy fejlődés volt az Akadémia Kémiai Osztályának és intézeteinek tevékenységében. Itt most elsősorban az ipar és a tudomány kapcsolataira gondolok. Mindazok a témák, amelyeket az osztályvezetőség beszámolójában hallottunk, iparfejlesztésünket, a vegyipar fejlesztését és közelebbről a petrolkémia fejlesztését is rendkívül közelről érintik.

Azt gondolom, ez az osztályülés és ez a beszámoló talán pontot is tett arra a vitára, amely az elmúlt évek során folyt a vegyipar vezetői és a magyar kémiai tudomány vezetői között és azok a kapcsolatok, amelyek az elmúlt években létrejöttek, meghozták a gyümölcsüket.

Magamban ki is egyeztem azzal, hogy az ipar is tudomány, de a tudomány nem ipar, és ilyen formán mindkét résznek bőven van tennivalója. Ezek a tennivalók — mint ahogyan az osztályvezetőség beszámolója is mutatta — rendkívül kedvezően haladtak előre az elmúlt időszakban.

FREUND akadémikushoz hasonlóan én is külön ki akarok térni a petrolkémiára, de más szempontból: azért, hogy felhasználjam az alkalmat, hogy az igen tisztelt Osztályt néhány szóval tájékoztassam arról, hogy az elmúlt években igen kedvező előrehaladás történt a petrolkémia hazai megalapozása, azonkívül — ami legalább ugyanolyan fontos — a magyar energiastruktúra átalakulásának irányában.

Ez azért történhetett meg, mert másfajta kutatások: a földtani kutatások igen jó eredménnyel folytak az elmúlt években, úgyhogy mindaz, amit a petrolkémiában és az energiaszerkezet átalakításában célul tűztünk ki, ma már — bátran lehet mondani — nemcsak óhaj és nemcsak szándék, hanem megvannak a reális anyagi alapjai a magyar földben — ahogy szépen és hazafiasan ki lehet fejezni.

Az utóbbi években elért eredmények közül eléggé ismertek a Szeged környéki szénhidrogén-kutatások eredményei. Itt csak arra szeretnék rámutatni, hogy míg 12—14 évvel ezelőtt azt a célt tűztük ki a szénhidrogén-földtani kutatások elé, hogy érjük el az egymilliárd köbméter földgázvagyont, addig ennek az évnek a végére azt a célt tűztük ki, hogy a százmilliárd köbméter földgázvagyont érjük el, amiből a Földtani Hivatal nemsokára megjelenő hivatalos vagyonbecslése szerint mintegy 85% meg is lesz. Ez igen nagy dolog a mi országunk történetében.

Kedvező eredményt értünk el — mint ismeretes — a kőolajkutatás terén is, hiszen az olaj- és földgázkutatás együtt folyik.

Szeretném ugyancsak megemlíteni — ami az igen tisztelt Osztály előtt talán hivatalból nem, de egyébként ismeretes —, hogy néhány évvel ezelőtt elkezdtük a nagyobb mélységek kutatását is, és éppen az elmúlt hónapok és hetek eredményei alapján ezek a kutatások szintén jó eredményekkel kecsegtetnek a kimerülőben levő zalai területen, tehát a régi lispe-lovászi területen, ami kétszeres öröm, mert ott komoly beruházott vagyonnal rendelkezünk, amely bizonyos fokig feleslegessé vált volna a zalai mezők kimerülésével.

Azért tartottam szükségesnek ezeket elmondani, mert most már a Kémiai Tudományok Osztályának területére eső petrolkémiai kutatásokhoz rendkívül fontos az, hogy hogyan állunk a hazai nyersanyagellátással, és hogy valóban kedvező eredményekről tudunk beszámolni.

Még egyszer szeretném hangsúlyozni, hogy az Osztály beszámolója az ipar számára megnyugtató és örömteli volt, és további jó és eredményes munkát kívánok az Osztálynak.

TÜDŐS FERENC, a kémiai tudományok doktora:

Legyen szabad a nemzetközi kapcsolatok kérdéséhez egy-két gondolatot hozzátennem. Azt hiszem, hogy az a sok szép kutatási eredmény, amelyről osztálytitkárunk beszámolójában szó volt, és az , hogy a magyar kémia megbecsült és rangos helyet foglal el a nemzetközi kémiai kutatásban is, kapcsolatban áll azzal, hogy a magyar kémiai kutatás külföldi kapcsolatai az elmúlt években örvendetesen megélénkültek és ezeknek a kapcsolatoknak a keretei eléggé kiszélesedtek.

Szeretnék itt egy-két olyan nehézségről szót ejteni, amely most jelentkezik. Pontos statisztikai adatok nem állnak rendelkezésre, de saját intézeti tapasztalatainkból kiindulva úgy ítélhető, hogy a külföldi kiutazásoknak körülbelül 50 százaléka jelenleg magánutazás formájában, kétfajta támogatással valósul meg: vagy a Kémiai Osztály támogatásával, vagy az illetékes intézet támogatásával.

A legújabb fejlemények egyik tényezője az, hogy a népi demokratikus országokban és a Szovjetunióban — egyébként Magyarországon is — rendkívül erősen növelték a szállodai árakat, a korábbinak körülbelül a háromszorosára. Ez már önmagában is igen nagy problémát jelent. Legújabb értesülésünk szerint pedig a különböző devizák átváltási árfolyama is jelentősen emelkedni fog. Mi például konkrétan a novoszibirszki Nemzetközi Szabad Gyök Szimpóziummal kapcsolatban érdeklődtünk az IBUSZnál és azt a választ kaptuk, hogy az eddigi ár kétszereséért adják a rubelt. Ez a két körülmény együttesen már hatszoros költségemelkedést jelent. Ez annyit fog jelenteni, hogy kutatóink, akik eddig is példamutatóan áldozatot vállaltak azért, hogy eljussanak különböző nemzetközi szervek fórumaira, részt vegyenek azok munkájában és

ezzel hazánkat képviseljék, ilyen körülmények között olyan fokú anyagi áldozatvállalásra kényszerülnének, aminek a vállalására már nyilvánvalóan nem lesz lehetőségük.

Ha szabad ezeken túlmenően még egy dolgot megemlítenem, ez az, hogy különböző nemzetközi egyezmények területén, valamint a különböző nemzetközi bi- és multilaterális együttműködések jelenlegi helyzetében az egyik komoly gátló tényező a külföldi kiutazások eléggé korlátozott volta. Konkrétumként annyit, hogy a nagymolekulájú vegyületek multilaterális problémabizottsága tavaly ősszel megrendezett tanácskozásának 40—50 külföldi részvevővel kellett volna lezajlania, de valójában csak 19 külföldi részvevője volt, így a konferencia kitűzött célját csak részben érhette el. Ez egyúttal arra mutat, hogy a szomszédos népi demokráciák akadémiáinál is ugyanolyan kiutazási nehézségek vannak, mint minálunk. A fő probléma az, hogy a nemzetközi együttműködés kiterjedésével együtt nem növekednek automatikusan az utaztatási keretek. Világosan kell látnunk, hogy a kutatók személyes találkozása a hathatós együttműködés objektív előfeltétele. Azt hiszem, ezen a helyen nem illik arról beszélni, hogy az utazási lehetőségek ilyen fokú, tehát körülbelül 50 százalékos szűkülése rendkívül káros hatású lenne a további tudományos munkára, és bizonyos területeknek, témáknak a sorvadására vezetne.

Végül még egy kérdést legyen szabad felvetnem a szorosabb nemzetközi együttműködés problémája kapcsán. Fel kellene figyelnünk arra a körülményre, hogy számos népi demokratikus országban új helyzet alakult ki a szabadalmak területén. Ez többek között a Szovjetuniónak a Nemzetközi Szabadalmi Unióba való belépése kapcsán állt elő. A korábbi évek gyakorlatától eltérően, akadémiai intézetekben is rendkívül nagy súlyt helyeznek a szolgálati szabadalmak kidolgozására. Előzetes hírek szerint a népi demokratikus országok a szabadalmak kölcsönös cseréjére fognak egymás között áttérni. Ha ez valóban bekövetkezik, akkor ebből a magyar kémiai kutatás számára is le kell vonni a megfelelő konzekvenciákat. Ez a körülmény természetesen erősen befolyásolhatja a kutatások irányát, de befolyásolhatja a külföldi partnerekkel való kapcsolatainkat is.

LENGYEL BÉLA akadémikus, osztálytitkár:

Tisztelt Osztály! Engedtessék meg nekem, hogy ne kronológiai sorrendben válaszoljak, annál is inkább, mert a felszólalók egyes témái egymásba fonódtak és egyszerűbb a helyzet akkor, ha ennek megfelelő csoportosítás alapján igyekszem összefoglalni azt, amit válaszolni kívánok.

Bevezetőül legyen szabad azt mondanom: jóleső és nagy örömmel töltött el az, hogy az itteni felszólalások, amelyek ipari oldalról nyilvánultak meg—gondolok elsősorban LŐRINC miniszterhelyettes elvtárs hozzászólására — egészen másként hangzottak most, mint a múltban. A múltban a felszólalások mögött ellentétek, problémák lappangtak, és most az volt ezeknek a felszólásoknak a kicsengése, hogy a NIM egyetért az Osztálynak azokkal a törekvéseivel, amelyek nemcsak a saját tudományterületén, illetőleg kutatóhálózatán belül igyekeznek érvényesíteni azokat a szempontokat, amelyek a termelés vonatkozásában is fontosak, hanem méltányolja azokat a törekvéseket is, sőt segítséget nyújt azoknak a törekvéseknek a megvalósulásához is, amelyek odairányulnak, hogy az Akadémia valóban benyomuljon az ipari tárcák, az ipari kutatások területére, és ennek nyomán egy olyan szimbiózis alakuljon ki, amely mindkét fél számára csak előnyökkel járhat.

Az ilyenfajta együttműködés ugyanis egyrészt irányítólag hat az akadémiai kutatóhelyeken folyó kutatómunkára a tekintetben, hogy az ipar igényei — perspektivikus igényekre gondolok, hiszen alapkutatási szinten mozgunk — érvényesüljenek, de másrészt lehetőséget fog nyújtani arra is, hogy az Akadémia az ipari munkahelyeken folyó alapkutatásokba betekintést nyerjen, véleményt nyilváníthasson, és azt hiszem, ebből a közös ügy számára csak haszon származhat.

A másik téma, amelyet érinteni szeretnék, SCHAY akadémikus felszólalásához kapcsolódik, aki példákkal bizonyította azt, hogy bár törekedtünk témákat vagy kutatási eredményeket kiemelni — természetesen csak bizonyos kategóriákon belül —, ez mégsem volt teljesen eredményes, mert számos olyan téma maradt ki a beszámolóból, amely megérdemelten odakerülhetett volna.

Ezzel az észrevétellel természetesen egy olyan kérdést pendített meg SCHAY akadémikus, amire a válaszadás rendkívül nehéz, mert a tudományok szerteágazódási folyamatában, annak a messzemenő specializálódásnak a folyamatában, amelynek tanúi vagyunk, rendkívül nehéz olyan fórumokat találni, amelyek az egészből valóban helyes értékítélettel tudnák kiválasztani azt, amit ide kell hozni.

Emlékszem SCHAY akadémikusnak egy megjegyzésére, amely a Központi Kémiai Kutató Intézetnek a tanácsülésén hangzott el, ahol arról volt szó, vajon a kutatóintézet területén vannak-e, és ha vannak, melyek az olyan igazán kiemelkedő kutatások, amelyek ide, az osztályülés fóruma elé tartoznak. SCHAY akadémikus akkor azt mondotta, hogy ha őszinte akar lenni, ilyenek nincsenek. Ha az itt elhangzottakkal való összemérés eredményeként korábbi véleménye megváltozott, az éppen az összemérő értékelés nehézségeire utal.

Hogy csupán egy konkrét példát említsek, itt van például a peptidkutatás és annak kvantumkémiai vetülete. Vajon ki tudja elbírálni azt, hogy ezek egymás mellé állítva jelentőségükben hogyan viszonyulnak egymáshoz? A kvantumkémikusnak, aki igen kitűnő és valóban elismerésre méltó munkát végez, nyilván nincs módja arra, hogy a BRUCKNER akadémikus által vezetett peptidszintézisről értékelő véleményt mondjon, és azt hiszem, BRUCKNER akadémikus nagyon nehéz helyzetbe kerülne, ha most az ő munkáit LADIK munkáival kellene nem egybevetni, hanem akár csak közös platformra is hozni.

A kvantumkémia és a szerkezetkutatási profil valóban nem illik bele egyik olyan tudományágazatba sem, amelyet az osztályvezetőség SCHAY akadémikussal együtt annak idején legfontosabbként vagy a beszámolóban kiemelendőként megjelölt. A kijelölt területről viszont igyekeztünk összehozni azt, ami lehetséges volt.

Mindenesetre elismerem a kiemelő, továbbá az összemérő értékelés tekintetében mutatkozó hiányosságot, csak azt szeretném hozzátenni, hogy nem látom a hiányosság kiküszöbölésének a módját és lehetőségét a jövőben sem akkor, amikor nem valami olyan igazán kiemelkedőről van szó, amiért állami vagy Nobel-díj, vagy egyéb magas elismerés jár, mert az önmagáért beszél. Egy magas szintű átlagból a kis maximumokat nagyon nehéz megtalálni. Nagy maximumokkal pedig nem tudtunk idejönni, olyanokkal nem tudunk dicsekedni.

Egy másik témakör, amelyre szintén összefoglalóan szeretnék reflektálni, az új mechanizmussal kapcsolatos szervezési kérdéseknek, kategóriáknak és az effektív tudományos munkának a kapcsolata.

Az új mechanizmussal kapcsolatban ne tessék tőlem semmit se kérdezni, mert azt hiszem, nálam sokkal avatottabbak sincsenek még azzal teljesen tisztában, hogy a valóságban mi az, ami ezen a címen történni fog, és az hogyan fogja a mi életünket megváltoztatni.

Az a kérdés, amelyet NAGY FERENC és SCHAY GÉZA tagtársaink vetettek fel, és amely a kutatómunkának a szervezeti formák okozta nehézségeit érintette, egy kicsit meglepett. Meglepett pedig azért, mert nyilvánvaló, hogy mindenféle intézménynek kényszerűen valamilyen szervezeti formában kell működnie. De az is nyilvánvaló, hogy ezek az adott szervezeti formák nem azonosulnak és nem is azonosíthatók valamilyen komplex kutatás, komplex tematika által megkívánt együttműködési formákkal. Ha egy intézetben az adott szervezeti formák következtében kialakulhat az, hogy az egyik csoport munkájáról a szomszéd csoport nincs tájékoztatva, sőt nem adódik ki a szervezeti formák felett átnyúló tematikai együttműködés, az hiba vagy helytelen szemlélet, és ezen — azt hiszem — szükségképpen nem az adott szervezeti formák megváltoztatása segít, hanem a szemlélet megváltoztatása; annak a szemléletnek a megváltoztatása, mely szerint: az én csoportom az én csoportom, a te osztályod a te osztályod, és ha most nekem tőled a témából kifolyólag valamiféle segítségre van szükségem, akkor közénk kerül a szervezeti kategórizálódásból adódó válaszfal. Ez a mai komplex kutatás korszakában elképzelhetetlen, és engedjék meg, hogy azt a véleményt nyilvánítsam ki, hogy itt a szervezeti formának a kérdése másodlagos. Az elsődleges a komplex témának a munkaigénye és annak a kielégítése, ami szükségképpen átnyúlik a szervezeti formákon.

Én tehát nagyon egyetértek azzal, hogy a komplex témákhoz kell egy témavezető, függetlenül attól, hogy szervezetileg hova tartozik, de ennek a témavezetőnek legyen módja a különböző szervezeti egységektől mindazt a segítséget igényelni és meg is kapni, amit a téma megkíván. Ha ezt nem csináljuk, akkor azt hiszem, hogy a mai kutatási tempóban nem fogunk tudni megfelelően előrejutni.

Amit a műszerek erkölcsi kopásával (elavulásával) és amortizációjával kapcsolatban NAGY akadémikus mondott, az teljes mértékben igaz. Arra kell törekedni, hogy az öt-hat év alatt természetszerűen elavuló műszereket ki lehessen cserélni. Azért erre is van — bár nem szervezetten, de elvileg — lehetőség, mert el tudom képzelni, hogy az az infravörös spektrográf, amely a Központi Kémiai Kutató Intézetnek öt évvel ezelőtt jó volt, de ma már nem jó, egy más, szerényebb igényű kutatóhelynek olyan feladat ellátására, amire a berendezés még alkalmas, minden további nélkül tovább adható legyen, aminek ellenértékekéből némi ráfizetéssel az új, korszerű műszer beszerzése megoldható kell hogy legyen.

Többen hozzászóltak a publikációk kérdéséhez és az Acta Chimicának a szerepéhez. Magam is azt hangsúlyoztam, hogy nem igénylem az Acta Chimica számára a kizárólagosságot, hiszen éppen azt mondottam, hogy adott anyagnak adott helyen való megjelenése elöl — ha ezt a speciális jelleg és a speciális igény megköveteli — nem lehet elzárkózni. Én csak az ellen szeretnék védekezni, hogy az Acta foglalkoztatottsága csökkenjen. Ez a tendencia megvan, mert a mostani 50% két évvel ezelőtt még 55% volt. Legyen tehát nekünk az Acta szívügyünk, és igyekezzünk igénybe venni, sőt mint kutatóhelyvezetők elő is segíthetjük ezt, természetesen erőszakosság és a túlságos egyoldalúság igénye nélkül.

SZÁNTAY CSABÁnak azt válaszolnám, hogy én is csak a kérdést tudom feltenni. Mindenki érzi a minőségi cserének a problematikáját, és mindenki tudja azt, hogy ez nagyon nehéz kérdés; magán az Akadémián belül nem is oldható meg. Ez tulajdonképpen országos ügy, amelynek a megoldása irányában az Akadémia is tehet valamit, de semmi esetre sem döntőt.

Ugyanide tartozik TÜDŐS FERENC felszólalása is. Hogy egy dollár hány forint lesz 1968-ban, azt senki sem tudja. Hogy ennek mi lesz a következménye, azt megint senki sem tudja ma megmondani. Azt hiszem, itt majd csak akkor lehet beavatkozni, ha az effektív bajok bekövetkeznek, akkor kell keresni azokat a módokat és lehetőségeket, amelyekkel ezeket a bajokat a minimumra lehet szorítani.

Végül még egy kérdést érintenék. Ez az, amit FREUND akadémikus vetett fel, aki most kifogásolja, hogy miért nincs a petrolkémiai kutatócsoport a MÁFKI-ban, bár ott volna a helye. Erre csak azt tudom mondani, hogy mi nagyon is akartuk, el is mondtam a beszámolóban, hogy minden erőfeszítést megtettünk ebben az irányban, de ez az erőfeszítés — előttünk ismeretlen forrásból táplálkozó ellenállás folytán — nem vezetett eredményre. Most már helytelen lenne a meglevő állapoton változtatni, egy jó fejlődésben levő, sok reményre jogosító kezdeményezést megbolygatni.

Ugyancsak FREUND akadémikusnak a bizottsági javaslatára azt válaszolom, hogy nézetem szerint egy bizottság működésének a hatékonysága teljesen független attól, hogy az munkabizottság vagy főbizottság-e. Ismerek igen kitűnően működő munkabizottságokat, sokkal jobban működőket, mint netán egy főbizottság. Ebből azt a következtetést vonnám le, hogy a munkának a tartalmi súlya adja meg egy bizottság működésének a létalapját.

Azt is meg kell mondanom, hogy a petrolkémiai munkabizottság — a beszámolómban is érintettem ezt — nem váltotta be azokat a reményeket, amelyeket iránta tápláltunk. Amikor a jelentés összeállításakor megvizsgáltuk a dolgot, akkor azt láttuk, hogy a petrolkémiai munkabizottság bizony alig fejtett ki működést, pl. előadóüléseket egyáltalán nem tartott. Most mitől várható ennek a munkabizottságnak előnyösebb működése? Attól, hogy főbizottsággá minősítjük? Én azt hiszem, hogy először a munkabizottság szintjén kell megtalálni azt a tartalmat, amely a bizottságnak a létjogosultságát igazolja, és azután lehet további szervezésre gondolni.

Egyébként ez a kérdés eléggé fájó pontja az osztályvezetőségnek, mert hiszen a petrolkémiának a súlya, a hangsúlyozottsága lépten-nyomon előttünk van, szembekerülünk vele és bizony nagyon örvendetes lett volna, ha most olyan petrolkémiai munkabizottsági munkáról tudtam volna beszámolót adni, mint például a katalízis- vagy a műanyagkémiai munkabizottság munkájáról. E pillanatban tehát nem tudnám magamévá tenni a főbizottsággá való szervezést, mert nem látom biztosítékát annak, hogy ennek a bizottságnak a működése eredményesebb lenne, mint munkabizottsági formában volt.

Azt hiszem, hogy nagyjából minden kérdést érintettem. Még egyszer megköszönöm a jelenlevőknek és a felszólalóknak azt a jóleső pozitív hozzáállást, amellyel a beszámolót fogadták és csak azt tudom ismételni: remélem, hogy az elkövetkező ciklusban az új vezetőség majd a megkezdett nyomon halad tovább, és azokból, amik itt elhangzottak, olyan kiindulási alapot teremthet magának, amely a jövő munkáját sikeressé és eredményessé teszi.

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA 1967. ÉVI NAGYGYŰLÉSE KERETÉBEN A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA ÉS A BIOLÓGIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA ÁLTAL 1967. MÁJUS 4-ÉN RENDEZETT

„PEPTIDKÉMIAI KUTATÁSOK"

CÍMŰ TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKON ELHANGZOTT ELŐADÁSOK

TÁJÉKOZTATÓ A HAZAI PEPTIDKÉMIAI KUTATÁSOKRÓL

BRUCKNER GYŐZŐ akadémikus

(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke, Budapest és a Magyar Tudományos Akadémia Peptidkémiai Kutató Csoportja, Budapest)

A természettudományok más ágaihoz hasonlóan a szerves kémia is az utóbbi három évtizedben rendkívül gyorsan fejlődött. Különösen feltűnő volt az előrehaladás az elméleti szerves kémia területén, habár ez nem meglepő, hiszen várható volt, hogy az atomkapcsolat elektronelmélete alapján a régebbinél sokkal mélyebb bepillantást nyerhetünk majd a szénvegyületek szerkezetébe, a szerves kémiai reakciók mechanizmusába, feltárván ezzel adott reakciókészség molekulaszerkezeti okait. Meglepőbb a nagyarányú előrehaladás a természetes szénvegyületek kémiájának területén. Bár várható volt, hogy az új, hatékony elválasztási módszerek, továbbá a széles értelemben vett új analitikus szerkezetvizsgálati módszerek, ide értve a regisztráló műszeres fizikai módszereket is, tetemesen meg fogják gyorsítani a természetes szénvegyületek szerkezetének felderítését, mégis meglepő volt a szintézismódszerek erőteljes fejlődése, bonyolult természetes szénvegyületek teljes szintézisének a megvalósítása. De a természetes szénvegyületek egyik területén sem ért el a szerves kémiai kutatás a közelmúlthoz képest olyan gyors előrehaladást, mint az utóbbi negyed évszázadban a peptidek és ezektől definíció szerint is élesen el nem határolható fehérjék csoportjában.

FISCHER E. 1919-ben bekövetkezett halála után, de tulajdonképpen már az ő munkásságának utolsó periódusában is, viszonylagos stagnálás következett be a fehérjék kémiai szerkezetének a vizsgálatában, továbbá a peptidek szintézisében, bár biokémikusok fehérjék, köztük néhány fontos enzim egységes kristályos állapotban való elválasztásával nagyon figyelemreméltó sikereket értek el. A fehérjék kémiai szerkezetének tanulmányozása azonban nem haladt előre, egyrészt azért nem, mivel még kvantitatív aminosav-összetételük megállapítására sem volt kielégítő módszer, másrészt nem voltak ismeretesek olyan eljárások, amelyek a fehérjék részleges hidrolízisénél keletkező peptidfragmensek elválasztására és továbbmenőleg ezekben az aminosav-szekvencia megállapítására alkalmasak lettek volna. Végül a szintetikus szerves kémia fejlettségi fokához képest nagy volt a lemaradás a peptidszintézisek területén is. A FISCHER [1] által kidolgozott módszerek nagyon nehézkesek voltak,

s emellett inkább csak a monoamino-monokarbonsavak összekapcsolását tették lehetővé, CURTIUS [2] kitűnő azidos kapcsolási módszerével pedig csak N-terminálison acilezett oligopeptideket tudott felépíteni.

Ez a stagnálás 1932-ig tartott, amikor BERGMANN és ZERVAS [3] felfedezte a hidrogenolízissel könnyen eltávolítható karbobenzoxi-aminovédőcsoportot, s ezáltal elvileg megnyílt a bonyolultabb oligopeptidek szintézisének az útja. 1936-ban e két kutató oligopeptidek lépésenkénti lebontásával is próbálkozott szekvenciamegállapítás céljából [4], de ezen a téren az első döntő sikert csak 1950-ben az Edman-féle lebontás [5] felfedezése hozta meg. Ez a lebontás, valamint a SANGER [6] által 1945-ben publikált aminoterminális-meghatározás módszere, továbbá az új aminosav- és peptidelválasztási és kimutatási mikromódszerek nagy lépéssel vitték előbbre a fehérjék, illetve oligopeptidek analitikus szerkezetvizsgálatát.

Az analitikus szerkezetkutatásokkal egyidejűleg a peptidszintézis módszerei is számottevően fejlődtek. A karbobenzoxi-védőcsoporton kívül egyéb alkalmas aminovédőcsoportokat is felfedeztek, továbbá a peptidkötés kialakításának, vagyis N-terminálisú védett aminosavval vagy peptiddel N-terminálisán szabad peptidnek, esetleg aminosavszármazéknak az acilezésére számos új módszert dolgoztak ki [7]. Mégis el kell ma mondanunk, hogy a peptidek és fehérjék analitikus szerkezetvizsgálati módszereinek teljesítőképessége jelenleg jóval meghaladja a szintetikus módszerekét. Így pl. kereken 150—200-as tagszámú peptidláncok aminosav-sorrendjének a megállapítása szinte már rutinmunkává vált, sőt az elmúlt hetekben EDMAN és BEGG [8] már egy „Protein Sequenator"-nak nevezett készülékről számolt be, amely lehetővé tette, hogy egy 17-ezres molekulasúlyú fehérje N-terminálisától számított 60 aminosavjának sorrendjét 4 napon belül megállapítsa, méghozzá mindössze 5 mg anyag felhasználásával. Ezzel szemben egy 60-tagú, adott szekvenciájú polipeptid szintézise ma még igen komoly, munkaigényes és egyéni invenciót kívánó feladat lenne. Bizonyára igen impresszív az inzulin szintézisének a megvalósítása [9], de tartsuk szem előtt, hogy ez a szintézis, amely a mai peptidszintetikus módszerek egyik kiemelkedő teljesítményét jelenti, „csupán" egy 21-tagú és egy 30-tagú peptidlánc felépítéséből állott, s e szulfhidrilcsoportokat tartalmazó két lánc együttes oxidálása, azaz összekapcsolása diszulfidhidakkal, jelentette a záró lépést, amely rendkívül rossz hozammal és több nem kívánt társtermék együttes képződésével járt. Jelenleg 39-tagú peptidek szintéziséig jutottak el, de ezzel az eddig ismert szintézismódszerek teljesítőképessége bizonyára még nem merült ki, csakhogy az aminosavtagszám növekedtével egyre nehézkesebbé és hosszadalmasabbá válik a szintézis menete. Általában az intermedierek izolálása nélküli, lépésenként egyes aminosavtagokkal történő lánchosszabbításokban keresik a jobb megoldásokat és a szintézis automatizálásának a lehetőségét. Ilyen szempontból sokat ígérőnek látszott MERRIFIELD 1963-ban publikált eljárása [10],

amely karboxilcsoportjánál fogva észterkötéssel műgyantához kötött C-terminálisú aminosavjától kezdve egy-egy aminosavrész szukcesszív hozzákapcsolásával épít fel peptidláncot. Így a növekedő lánc a hordozón marad, míg a kapcsoló reagens fölöslege s az esetleges melléktermékek mosással eltávolíthatók. A szintézis befejező lépése a peptid és a hordozó kapcsolatának megbontása. MERRIFIELD a bradikinin nonapeptid 32%-os összhozammal végrehajtott ilyen jellegű gyors szintézisével szolgáltatta az első konkrét példát ennek az eljárásnak a teljesítőképességére. Ennek a módszernek is megvannak azonban a maga határai, s egyelőre még távol vagyunk a nagy tagszámú peptidek szintézisének automatizálási lehetőségétől.

Az új elválasztási, analitikus szerkezetvizsgálati és szintetikus peptidkémiai módszerek kidolgozása először viszonylag egyszerűbb peptidhormonok szerkezetének megállapításában és szintézisének megvalósításában ért el döntő sikert. Így 1953-ban DU VIGNEAUD és munkatársai (továbbá tőlük függetlenül TUPPY és MICHL) [11] felderítették a diszulfid-hidas, 9 aminosavrészből felépített oxitocin szerkezetét, s alig egy esztendő múltán már a szintézist is megvalósították [12]. Ugyanerre az időre esik azoknak a vizsgálatoknak az eredményes befejezése, amelyeket SANGER és munkatársai [13] az inzulin szerkezetének felderítése céljából végeztek. Ez ugrásszerű előrelépést jelentett, mert az inzulin már jóval bonyolultabb szerkezetű az oxitocinnál. Nem is tudott a szintézis itt lépést tartani, mert kb. csak 8 év múlva sikerült nagyjában egyidejűleg három kutatócsoportnak [9] az inzulin teljes szintézisének kérdését elvileg megoldania, bár e szintézisek gyakorlati értékesíthetőségéről egyelőre még nem lehet szó. Időközben egymást követték a fehérjék struktúranalízisének sikerei, s már 1961-ben ismeretessé vált a globin 141-tagú α-peptidláncának és 146-tagú β-peptidláncának aminosavszekvenciája [14], sőt röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeként a kristályos hemoglobin teljes térszerkezete is [15].

A szintetikus vizsgálatok célkitűzése szerényebb maradt és főleg kisebb-nagyobb tagszámú peptidhormonok felépítésére törekedtek. Mindazonáltal az e téren elért eredmények mind tudományos, mind gyakorlati szempontból jelentősek. Tudományos szempontból azért, mert a peptidlánc szerkezete és a peptidhormon biológiai hatása közt fennálló összefüggés tanulmányozását teszik lehetővé. Erre azért van lehetőség, mivel a szintézis módot nyújt a peptidlánc szerkezetének szisztematikus megváltoztatására, ide értve a lánc hosszát, az aminosavak jellegét, sorrendjét és az aszimmetriacentrumok konfigurációját érintő változtatásokat is. Hogy ilyen összefüggések feltárása, különösen pedig adott biológiai aktivitású peptidek, köztük nehezen hozzáférhető természetes peptidhormonok szintézisének a megvalósítása gyakorlati szempontból is jelentős, ahhoz nem szükséges külön kommentár.

Úgy érzem, szükséges volt mindezt előrebocsájtanom, hogy a hazai peptidkémiai kutatás helyzetét reálisan ítélhessük meg. A hazai peptidkémiai

kutatásokra egy mikrobiológiai és immunológiai kérdés vizsgálata adott indítékot. TOMCSIK és SZONGOTT [16] vizsgálatainak továbbfejlesztésével IVÁNOVICS és ERDŐS [17] 1937-ben leválasztotta a különösen virulens tokképző lépfenebacillus tokanyagát. Ennek első kémiai vizsgálata, amely lényegileg egy savas hidrolízisből állott, már akkoriban ahhoz a meglepő eredményhez vezetett, hogy a tokanyag, bár biuretreakciót nem mutat, balraforgató glutaminsavból felépített monoton polipeptidnek tekinthető [18]. A bacillustok ellenállóképességét magasabbrendű szervezetek proteolitikus enzimjeivel szemben kielégítően lehetett az aszimmetriacentrumok D-konfigurációjával értelmezni, minthogy a fehérjék L-konfigurációjú aminosavakból vannak felépítve, a proteolitikus enzimek hatása pedig sztereospecifikus.

Lévén a glutaminsav trifunkciós aminosav, a természetes poliglutaminsavnak háromféle típusú szerkezete volt elképzelhető, attól függően, hogy az α- vagy γ-karboxilcsoport vesz részt a peptidkötésben, avagy a két kötéstípus kombinálódik. Ennek a szerkezeti kérdésnek a vizsgálatával indultak meg 1951-ben az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén a hazai peptidkémiai kutatások. Miután két speciális lebontási eljárás eredményeiből arra lehetett következtetni, hogy az anthrax-poliglutaminsavban a γ-D-glutamilkötés az uralkodó [19], a szintetikus szerkezetigazolás képezte a következő kutatások célkitűzését. Ezek a vizsgálatok nemcsak a γ-D-poliglutaminsav szintézisére törekedtek, hanem ezzel struktúr- és sztereoizomer poliglutaminsavak szintézisének a megvalósítására is. E munkálatok eredményeként néhány éven belül sikerült a γ-D-poliglutaminsavat [20], ennek sztereoizomerjét a γ-L-poliglutaminsavat [21], továbbá váltakozva D- és L-γ-glutamilrészekből összeilleszkedő ún. D-L- és L-D-*mezoid*-γ-poliglutaminsavat [22], D- és L-α-poliglutaminsavat [23] és végül az α- és γ-glutamilrészeket váltakozva tartalmazó ún. α-γ-poliglutaminsav mindkét sztereoizomerjét [24] felépíteni. A szintetikus termékek sajátságainak összehasonlító vizsgálata, ide értve a speciális lebontásuknál keletkező termékeket, valamint a különösen érzékeny szerológiai reakciókat is [25], egyértelműen igazolták, hogy az anthrax-polipeptid azonos a γ-poli-D-glutaminsavval. A szintetikus sztereoizomer γ-poli-glutaminsavak birtokában szabatosan, azaz szintézis útján igazolni lehetett a különféle baktériumok termelte háromféle γ-poliglutaminsav szerkezeti különbségét, amelyre előzőleg néhány eltérő sajátságuk alapján következtettek. Ezek a különbségek a következők: a lépfene bacillus tokanyaga γ-poli-D-glutaminsav, a *Bac. subtilis* táptalajába a tenyésztés körülményeitől függő arányban γ-poli-L-glutaminsavat és γ-poli-D-glutaminsavat választ ki, és végül a *Bac. megaterium* olyan γ-poliglutaminsavat termel, amely 1:1 arányban L- és D-glutamilrészekből felépített peptidláncot tartalmaz.

A természetes poliglutaminsavak szerkezetének vizsgálata ezekkel a megállapításokkal befejeződött ugyan, de további kérdéseket hozott felszínre, amelyeknek vizsgálata általános peptidkémiai szempontból is érdemesnek lát-

szott. Mindenekelőtt célszerűnek látszott a sztereoizomer γ-poliglutaminsavak igen gyenge véghozamú szintézisének a megjavítása, hogy könnyen lehessen e vegyületek részletesebb vizsgálatához szükséges nagyobb anyagmennyiségekhez jutni. Különösen a konformáció kérdése látszott érdekesnek, ennek vizsgálatához viszont nemcsak nagyobb mennyiségű, adott konfigurációjú γ-poliglutaminsavra volt szükség, hanem adott tagszámú γ-oligoglutaminsavak sorozatára is, tehát ezeknek a szintézisét is ki kellett dolgozni [26]. Ezeknek a vizsgálatoknak az eredményeiről KAJTÁR MÁRTON adjunktus külön fog beszámolni.* Beszámolója l. a 251—277. oldalon.

A természetes poliglutaminsavak vizsgálata folyamán tűnt fel először az a jelenség, hogy α-glutamil-kötést tartalmazó peptidszármazékok viszonylag könnyen átalakíthatók γ-glutamilkötésű strukturizomerekké és viszont [27]. E reverzibilis α-γ-transzpeptidációnak elnevezett folyamatot különösen részletesen először MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN [28] tanulmányozta s egyúttal egy újabb és érzékeny lebontási mikromódszert dolgozott ki glutamil-peptidek kötéstípusának a megállapítására [29]. Később a glutamil-peptid-észterek lúgos szappanosításánál bekövetkező transzpeptidáció visszaszorításának lehetőségét tanulmányoztuk [30]. Végül szinte természetesnek látszott, hogy a poliglutaminsavakkal végzett vizsgálatok (amelyekben KOVÁCS JÓZSEF, KOVÁCS KÁLMÁN, KÓTAI ANDRÁS, MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN, SZEKERKE MÁRIA, NAGY HANNA, KAJTÁR MÁRTON és WEIN JÁNOS vett részt) a poliaszparaginsavakra is kiterjesztessenek. Ilyen irányú vizsgálatok, amelyeket KOVÁCS JÓZSEF kezdeményezett, annál inkább érdekesnek ígérkeztek, mivel még a múlt században észlelték [31], hogy az aszparaginsav hevítése egy különleges anhidroszármazékot ad, mely enyhe lúgos behatásra több molekula aszparaginsavból felépített savat szolgáltat, de ennek SCHIFF [32] által feltételezett struktúrája szerfelett valószínűtlennek látszott. Az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén végzett vizsgálatok [33] csakhamar felderítették, hogy ez a termék α- és β-aszparagil-részeket vegyesen tartalmazó poliaszparaginsav. A kötéstípusok megállapítása itt is speciális lebontási módszerek kidolgozásával vált lehetővé. Az α-β-poliaszparaginsav fenti képződésének különös figyelmet szenteltek KOVÁCS JÓZSEF, nemkülönben FOX jóval későbbi vizsgálatai [34], amelyek arra a kérdésre kerestek választ, keletkezhettek-e peptidek aminosavakból Földünkön az élet megjelenése előtt.

A poliglutaminsavak tanulmányozása adott indítékot peptidvázas polibázisok szintézisére. Az idevágó vizsgálatok, amelyeket KOVÁCS KÁLMÁN és KÓTAI ANDRÁS [35] kezdeményezett, érdekes tulajdonságú szintetikus termékekhez vezettek, ezenkívül lehetőséget adtak a molekulaszerkezet és néhány fizikai sajátság összefüggésének a tanulmányozására. Ehhez némileg hasonló célból épített fel VAJDA TAMÁS [36] olyan polipeptidet, amely a glutamil-hisztidil-lizil-tirozil szekvenciát ismétlődve tartalmazza.

Külön említést érdemel a citoaktív csoportokat tartalmazó peptidszár-

mazékok szintézise [37]. Erről és az ezzel kapcsolatos vizsgálatokról SZEKERKE MÁRIA fog külön részletesebben beszámolni.*

Az ELTE Szerves Kémiai Tanszéke és az ott működő Akadémiai Kutatócsoport peptidkémiai vizsgálatainak megindulását követően csakhamar a Gyógyszerkutató Intézetben is megkezdték e szerves kémiai kutatási terület művelését, főleg azzal a céllal, hogy gyógyászati jelentőségű peptidhormonok szintézisét megvalósíthassák. Ez a törekvés gyorsan sikerre vezetett, mert már 1958-ban sikerült az oxitocin új és szabadalomképes szintézisét kidolgozni. E BAJUSZ SÁNDOR és KISFALUDY LAJOS [38] által kidolgozott eljárás folyamán már alkalmazták a BODÁNSZKY MIKLÓS [39] felfedezte p-nitrofenilészteres peptidkapcsolási módszert, amely rövidesen a peptidszintézisekben a leggyakrabban alkalmazott módszerré vált. 1957-ben a BAJUSZ SÁNDOR vezette kutatórészleg kidolgozta a cikloszerin antibiotikum szabadalomképes szintézisét [40], s 1964-ben az eledoizin hipotenzív hatású, természetes undekapeptidhormon szintézisét [41].

Az oxitocin fent említett szintézisét a Kőbányai Gyógyszerárugyár csakhamar bevezette, s ezzel a szintetikus peptidhormonok terén gyorsan felsorakozhatott külföldi neves gyógyszergyárak mellé. Szinte természetes, hogy az oxitocin ipari szintézisének megvalósításával a Kőbányai Gyógyszerárugyárban is megalakult egy peptidkémiai laboratórium, főleg szintetikus módszerek tanulmányozását, új lehetőségek felkutatását és ismert módszerek javítását tűzve ki célul. A KISFALUDY LAJOS vezetése alatt álló csoport dolgozta ki a p-klór-benzil-oxikarbonil-aminovédőcsoport [42] és a p-klór-benzil-hidroxivédőcsoport [43] alkalmazását, ennek kapcsán a glutation [44] és a hipertenzin [45] új szintézisét, ezenkívül néhány érdekes kutatási eredményt közölt az N-hidroxiszukcinimidészteres [46], továbbá a diciklohexil-karbodiimides [47] peptidkötés kialakításáról.

Miután az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén, ill. az itt működő Akadémiai Kutató Csoportban, továbbá a Gyógyszerkutató Intézetben és a Kőbányai Gyógyszerárugyárban dolgozó néhány vegyész a peptidkémia területén már több évi tapasztalattal rendelkezett, felmerült az a gondolat, hogy az erők koncentrálásával a hazai szintetikus peptidkémiai kutatás nagyobb vállalkozásba kezdjen. Ennek a gondolatnak realizálásaképpen 1959-ben az előbb jelzett három kutatóhely néhány vegyészéből egy együttes kutatócsoport alakult meg azzal a céllal, hogy az adrenokortikotrop hormon (ACTH), az akkor már ismert szekvenciájú 39-tagszámú polipeptid N-terminálisától számított 28-tagszámú fragmensének teljes szintézisét megkísérelje. Erre azért esett a választás, mivel ismert volt már, hogy ez a fragmens, amely a teljes hormon részleges hidrolízise útján nyerhető, a teljes molekulával azonos biológiai aktivitású. Ez a vállalkozás merésznek látszott, mert akkoriban ilyen nagy tag-

* Beszámolóját lásd a 235—250. oldalon.

számú polipeptid szintézisére még nem volt példa, másrészt olyan peptidére sem, amely — miként az említett fragmens — a 20-féle fehérjealkotó aminosav közül 14-et, köztük majdnem mindegyik trifunkciós aminosavat tartalmazza. Így a védőcsoportok célszerű megválasztása sok gondot okozhat, nem is szólva arról, hogy az aminosavakból kiinduló teljes szintézis várhatóan több mint 100 lépésből fog állni. Még olyan aggály is felmerült, hogy a lebontásos szekvenciamegállapítás nem ad számot finomabb szerkezeti részletekről, esetleges olyan, önmagukban gyenge, járulékos kötésekről, amelyek a nativ hormon, illetve hormon-fragmens konformációját döntő módon megszabják, de a lebontásos szerkezetvizsgálat folyamán nem észlelhetők. Akkoriban valóban még nem volt egészen eldöntve az a kérdés, vajon egy polipeptid avagy fehérje konformációját csak két tényező, nevezetesen a primer struktúra, tehát az aminosav-szekvencia, és a közeg szabja-e meg, vagy sem.

De a vázolt nehézségeken kívül még egy szempontot kellett mérlegelni. Valószínű volt, hogy külföldi neves peptidkémiai kutatócsoportok máris behatóan foglalkoznak ACTH-peptidfragmensek szintézisével, s ez az esetleg elérhető, tudományos értékű eredmények prioritását veszélyeztetheti, különösen akkor, ha a szintézisnek véletlenül ugyanarról az útjáról volna szó. Mindezek ellenére az az álláspont alakult ki, hogy a nagyarányú szintetikus munkát mindenképpen meg kell kezdeni, mert ha nem is számíthatunk arra, hogy gyorsabban érünk célba, mint a külföldi nagy kutatócsoportok, a vizsgálatok alkalmasak lesznek arra, hogy bonyolult peptidkémiai szintézisek terén kutatóink kellő jártasságra tegyenek szert.

A várható nehézségek ellenére már két évi munka árán sikerült egy olyan nyers termékhez eljutni, mely az ACTH 28-tagú fragmensét is tartalmazta.* De a nagyobb nehézségek csak most kezdődtek, mert egyrészt e termék tisztítása, másrészt a védett oligopeptideknek összekapcsolása 28-tagú védett polipeptiddé, s végül a védőcsoportok lehasítása nem volt kézben tartható. Ezért kétszer is módosítani kellett a szintézistervet, új védőcsoport-kombinációkat és szekvenciafelosztásokat kellett bevezetni, míg végül is elérhető volt a kitűzött cél. Időközben, amint az várható volt, neves külföldi kutatócsoportok is előrehaladtak az ACTH-fragmensek szintézise terén, sőt 1963-ban SCHWYZER a sertés-ACTH teljes molekuláját is felépítette. De a hazai peptidkémiai kutatás is igen termékenynek bizonyult, mert az eredeti célkitűzésen túlmenően az ACTH-peptidek szintézisében messzebbre jutott el. Hogy konkréten mik ezek az eredmények, arról a kutatóegyüttes nevében MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN fog beszámolni.* Megjegyzem, hogy ő volt az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén dolgozó részleg vezetője, míg a Gyógyszerkutató Intézetben dolgozó részleget BAJUSZ SÁNDOR, a Kőbányai Gyógyszerárugyári részleget pedig KISFALUDY LAJOS irányította.

* Az ACTH-fragmensek és az ACTH szintézisére vonatkozó irodalmi hivatkozásokat MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN beszámolója tartalmazza (lásd a 219—234. oldalon).

Legyen szabad az elért eredményhez a következő megjegyzéseket fűznöm. Az ACTH hormonhatású peptidek szintézise terén elért hazai eredmények a peptidszintézisek jelenlegi legnagyobb teljesítményeihez tartoznak. E nagyszabású munkát, amely néhány részletében a peptidkémia szintetikus módszereinek továbbfejlesztését is jelentette, hathatósan támogatták mikroanalitikusaink, akik nagyon sok rutinanalízis elvégzésén kívül több speciális peptidanalitikai módszert dolgoztak ki. Így pl. MEDZIHRADSZKY KÁLMÁNNÉ, KAJTÁR MÁRTONNÉ és KUTASSY LÁSZLÓNÉ peptid-hidrazidok, karbobenzoxi-peptidek, peptid-benzilészterek és butil-oxikarbonil-peptidek, tehát fontos intermedierek jellegzetes csoportjának, valamint az N-terminális γ-glutamilcsoportot tartalmazó peptidek amino-csoportjának meghatározását dolgozták ki [48].

A nagy tagszámú peptidek szintézisének sikerén kívül az elvégzett munka másik és nem lebecsülendő pozitívuma az, hogy immár mondhatjuk, olyan peptidkémikusaink vannak, akik nagy tagszámú bonyolult peptidek szintézisében biztos jártasságra tettek szert. Magam, ki figyelemmel kísérhettem munkájukat, el nem lankadó lelkesedésüket, közvetlenül észlelhettem elméleti ismereteik és metodikai jártasságuk gyors fejlődését, ítélőképességük élesedését.

A jövőben a hazai peptidkémiai kutatások további kellő mértékű előrehaladására annál inkább van kilátás, minél jobban lépést tudnak tartani kutatóink a peptidkémia rohamos fejlődésével. Ezt hivatott elősegíteni aktív részvételük az immár tradicionálissá vált Európai Peptidszimpóziumokon, valamint a szocialista államok KGST-keretén belül rendezett tudományos ülésszakokon, továbbá egyéb nemzetközi tudományos kongresszusokon, aminek révén személyes kapcsolatot tarthatnak fenn kiváló külföldi peptidkémikusokkal. Még jobban biztosíthatná a hazai kutatások sikerét, ha illetékes szervek lehetővé tennék, hogy egy-egy kutatónk ösztöndíjjal hosszabb időt tölthetne olyan neves külföldi kutatólaboratóriumban, amelynek speciális munkaterülete vagy peptidkémiai módszerei látókörét tetemesen gyarapíthatná.

Beszámolóm végére értem. Nem lehetett célom, s nem is vagyok arra illetékes, hogy biokémikusaink sokrétű, érdekes és nagyon eredményes fehérjeszerkezeti kutatásairól beszámoljak. POLGÁR LÁSZLÓ külön fog ízelítőül egyik különösen érdekes kutatási eredményükről beszámolni, többek között arról, hogy a peptidkémia és a fehérjék kémiája meg biokémiája szorosan összefügg egymással, szinte teljesen összefonódik, egymás kutatási eredményeire épít, s jut el olyan tudományos felismerésekhez amelyek termékenyítőleg hatnak a biológiára és az alkalmazott biológiai tudományokra.* Úgy vélem ezért, hogy e kutatások, amelyeknek hazai eredményeiről a továbbiak nyújtanak szemelvényeket, érdemesek arra, hogy az Akadémia külön figyelemmel kísérje őket.

* POLGÁR LÁSZLÓ beszámolóját lásd a 279—290. oldalon.

IRODALOM

1. FISCHER, E.: Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine. Herausgegeben von M. Bergmann. (J. Springer, Berlin) 1923
2. CURTIUS, TH.: Ber. **35,** 3226 (1902); J. prakt. Chem. [2], **70,** 57, 73, 89, 109 (1904)
3. BERGMANN, M., ZERVAS, L.: Ber. **65,** 1192 (1932)
4. BERGMANN, M., ZERVAS, L.: J. Biol. Chem. **113,** 341 (1936)
5. EDMAN, P.: Acta Chem. Scand. **4,** 277, 283 (1950); **10,** 761 (1956)
6. SANGER, F.: Biochem. J. **39,** 507 (1945)
7. SCHRÖDER, E., LÜBKE, K.: The Peptides. Vol. I. (Academic Press, New York, London) 1966.
8. EDMAN, P., BEGG, G.: European J. Biochem. **1,** 80 (1967)
9. MEIENHOFER, J., SCHNABEL, E., BREMER, H., BRINKHOFF, O., ZABEL, R., SROKA, W., KLOSTERMEYER, H., BRANDENBURG, D., OKUDA, T., ZAHN, H.: Z. Naturforsch. *18b,* 1120 (1963);
   ZAHN, H., MEIENHOFER, J., SCHNABEL, E.: Acta Chim. Hung. **44,** 109 (1965);
   KATSOYANNIS, P. G., TOMETSKO, A., FUKUDA, K.: J. Am. Chem. Soc. **85,** 2863 (1963);
   KATSOYANNIS, P. G., FUKUDA, K., TOMETSKO, A., SUZUKI, K., TILAK, M.: J. Am. Chem. Soc. **86,** 930 (1964);
   Y. WANG, *et al.:* Scientia Sinica **14,** 1710 (1965); **14,** 544 (1966)
10. MERRIFIELD, R. B.: J. Am. Chem. Soc. **85,** 2149 (1963); **86,** 304 (1964); Biochemistry **3,** 1385 (1964)
11. DU VIGNEAUD, V., RESSLER, C., TRIPETT, S.: J. Biol. Chem. **205,** 949 (1953);
    TUPPY, H., MICHL, H.: Monatsh. Chem. **84,** 1011 (1953)
12. DU VIGNEAUD, V., RESSLER, C., SWAN, J. M., ROBERTS, C. W., KATSOYANNIS, P. G.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 3115 (1954)
13. SANGER, F., THOMPSON, E. O. P.: Biochem. J. **53,** 366 (1953);
    SANGER, F., TUPPY, H.: Biochem. J. **49,** 463, 481 (1951);
    SANGER, F., SMITH, L. F.: Endeavour **16,** 48 (1957)
14. BRAUNITZER, B., GEHRING-MÜLLER, R., HILSCHMANN, N., HILSE, K., HOBOM, G., RUDLOFF, V., WITTMANN-LIEBOLD, B.: H. S. Z. physiol. Chem. **325,** 283 (1961)
15. PERUTZ, M. F., ROSSMANN, M. G., CULLIS, A. F., MUIRHEAD, H., WILL, G., NORTH, C. T.: Nature **185,** 416 (1960)
16. TOMCSIK, J., SZONGOTT, H.: Z. Immunforsch. **76,** 214 (1932); **78,** 86 (1933)
17. IVÁNOVICS, G., ERDŐS, L.: Z. Immunforsch. **90,** 4 (1937)
18. IVÁNOVICS, G., BRUCKNER, V.: Z. Immunforsch. **90,** 304; **91,** 157 (1937); Naturwiss. **25,** 250 (1937);
    BRUCKNER, GY., IVÁNOVICS, GY., KOVÁCS-OSKOLÁS M.: Magyar Chem. Folyóirat **45,** 131 (1939)
19. KOVÁCS J., BRUCKNER, V.: J. Chem. Soc. **1952,** 4235;
    BRUCKNER, V., KOVÁCS, J., NAGY, H.: **1953,** 148;
    BRUCKNER, V., KOVÁCS, J., DÉNES, G.: Nature **172,** 508 (1953);
    BRUCKNER, V., KOVÁCS, J., KANDEL, I., DÉNES, G.: Acta Chim. Hung. **7,** 223 (1955)
20. BRUCKNER, V., WEIN, J., KAJTÁR, M., KOVÁCS, J.: Naturwiss. **42,** 463 (1955)
21. BRUCKNER, V., WEIN, J., NAGY, H., KAJTÁR, M., KOVÁCS, J.: Naturwiss. **42,** 210 (1965)
22. BRUCKNER, V., KAJTÁR, M.: Acta Chim. Hung. **41,** 7 (1959)
23. BRUCKNER, V., KOVÁCS, J., KOVÁCS, K.: Acta Chim. Hung. **3,** 361 (1953);
    BRUCKNER, V., KOVÁCS, K., KOVÁCS, J., KÓTAI, A.: Acta Chim. Hung. **5,** 267 (1955)
24. BRUCKNER, V., SZEKERKE, M., KOVÁCS, J.: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **309,** 25 (1957)
25. IVÁNOVICS, G.: Tetrahedron **2,** 236 (1958)
26. KAJTÁR, M., BRUCKNER, V., RIHMER, ZS.: Acta Chim. Hung. **43,** 161 (1965);
    KAJTÁR, M.: Sztereoizomer γ-poliglutaminsavak és glutaminsav-γ-oligopeptidek szintézise. Kandidátusi értekezés. Budapest, 1966.
27. KOVÁCS, J., MEDZIHRADSZKY, K., BRUCKNER, V.: Acta Chim. Hung. **6,** 183 (1955); Naturwiss. **41,** 450 (1954);
    BRUCKNER, V., MEDZIHRADSZKY, K., KOVÁCS, J.: Naturwiss. **42,** 96 (1955)
28. MEDZIHRADSZKY, K.: Glutamilpeptidek intramolekuláris transzpeptidációja és kötéstípusának meghatározása. Kandidátusi értekezés. Budapest, 1965
29. MEDZIHRADSZKY, K.: Chimia **14,** 375 (1960);
    BRUCKNER, V., MEDZIHRADSZKY, K., KANDEL, I., KANDEL, M.: Acta Chim. Hung. **21,** 105 (1959)
30. BRUCKNER, V., KÓTAI, A., KOVÁCS, K.: Acta Chim. Hung. **21,** 427 (1959)
31. SCHAAL, E.: Ann. Chem. **157,** 24 (1871)

32. SCHIFF, H.: Ber. **30,** 2449 (1897); Ann. Chem. **303,** 183 (1898); **307,** 231 (1899); **310,** 301 (1900)
33. KOVÁCS, J., KÖNYVES, I., PUSZTAI, Á.: Experientia **9,** 459 (1953);
KOVÁCS, J., KÖNYVES, I.: Naturwiss. **41,** 333 (1954);
BRUCKNER, V., VAJDA, T., KOVÁCS, J.: Acta Chim. Hung. **6,** 209 (1955);
VAJDA, T., BRUCKNER, V.: Acta Chim. Hung. **16,** 215 (1958)
34. KOVÁCS, J., NAGY, H.: Nature **190,** 531 (1961);
FOX, S. W., HARADA, K.: Science **128,** 1214 (1958); — J. Am. Chem. Soc. **82,** 3745 (1960);
FOX, S. W.: Science **132,** 200 (1960).
L. még: KAJTÁR, M.: Vitális jelentőségű szénvegyületek keletkezésének lehetősége a Földön az élet megjelenése előtt. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **20,** 1 (1963)
35. KOVÁCS, K., DÉNES, G., KÓTAI, A., POLGÁR, L.: Naturwiss. **42,** 628 (1955);
KÓTAI, A., KOVÁCS, K., CSÁSZÁR, J.: Acta Chim. Hung. **21,** 461 (1959);
KOVÁCS, K., KÓTAI, A.: Acta Chim. Hung. **21,** 453 (1959);
KOVÁCS K., KÓTAI, A., SZABÓ, I.: Nature **185,** 266 (1960); Acta Pharm. Hung. **31,** 75, 78 (1961);
KOVÁCS, K., KÓTAI, A., SZABÓ, I., MECSEKY, R.: Nature **192,** 190 (1961)
36. VAJDA, T.: Chem. and Ind. **19,** 785 (1963); Acta Chim. Hung. **46,** 221 (1965)
37. SZEKERKE, M., CSÁSZÁR, J., BRUCKNER, V.: Chem. and Ind., **1964**, 1385; Acta Chim. Hung. **46,** 379 (1965);
BERGEL, F., SZEKERKE, M., WADE, R.: Ann. Rep. Brit. Emp. Cancer Camp. **41,** 4. (1964);
SZEKERKE, M., WADE, R., BERGEL, F.: J. Chem. Soc. **1965,** 1907; Acta Chim. Hung. **44,** 159 (1965);
BRUCKNER, V., SZEKERKE, M.: Acta Chim. Hung. **34,** 93 (1962);
SZEKERKE, M.: Nature **199,** 280 (1963);
SZEKERKE, M., KAJTÁR, M. T., BRUCKNER, V.: Acta Chim. Hung. **47,** 231 (1966)
38. BAJUSZ, S., KISFALUDY, L.: 146 671. sz. magyar szabadalom (1958)
39. BODÁNSZKY, M.: Nature **175,** 685 (1955); Acta Chim. Hung. **10,** 335 (1956)
40. BAJUSZ, S., GIMESI, J., MEZŐ, I.: 145 107 sz. magyar szabadalom (1957)
41. BAJUSZ, S.: Acta Chim. Hung. **42,** 383 (1964)
42. KISFALUDY, L., DUALSZKY, S.: Acta Chim. Hung. **24,** 309 (1960)
43. LŐW, M., KISFALUDY, L.: Proceedings of the 6th European Peptide Symposium. Athen. (Pergamon Press, London 1966). p. 35
44. KISFALUDY, L.: Acta Chim. Hung. **24,** 309 (1960)
45. KISFALUDY, KORENCZKI, F.: 150 735. sz. magyar szabadalom (1961)
46. LŐW, M., KISFALUDY, L.: Acta Chim. Hung. **44,** 61 (1965)
47. KISFALUDY, L., LŐW, M.: Proceedings of the 5th European Peptide Symposium. (Pergamon Press, London), 1963. p. 93.
48. MEDZIHRADSZKY-SCHWEIGER, H.: Acta Chim. Hung. **34,** 213 (1962); **37,** 239 (1963);
MEDZIHRADSZKY-SCHWEIGER, H., KAJTÁR, J.: Acta Chim. Hung. **42,** 317 (1964);
MEDZIHRADSZKY, K., MEDZIHRADSZKY-SCHWEIGER, H.: Acta Chim. Hung. **44,** 15 (1965);
MEDZIHRADSZKY-SCHWEIGER, H., MEDZIHRADSZKY, K.: Acta Chim. Hung. **50,** 339 (1966);
KAJTÁR, J., KAJTÁR, M.: Acta Chim. Hung. (sajtó alatt);
KUTASSY, S., KAJTÁR, J., MEDZIHRADSZKY-SCHWEIGER, H.: Acta Chim. Hung. (sajtó alatt)

ADRENOKORTIKOTROP HATÁSÚ POLIPEPTIDEK ÉS AZ EMBERI KORTIKOTROPIN TELJES SZINTÉZISE

MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN, a kémiai tudományok kandidátusa,
BAJUSZ SÁNDOR és KISFALUDY LAJOS, a kémiai tudományok kandidátusa

(A Magyar Tudományos Akadémia Peptidkémiai Kutató Csoportja, Budapest, Gyógyszerkutató Intézet, Budapest és Kőbányai Gyógyszerárugyár, Budapest)

1926-ban mutatta ki első ízben SMITH [1], hogy a hipofízisben olyan anyag található, amely a mellékvesekéreg normális működéséhez nélkülözhetetlen, s ha a hipofízist eltávolítja, a mellékvesekéreg visszafejlődése következik be. Hatásáról ezt az anyagot adrenokortikotrop hormonnak, szokásos rövidítésével ACTH-nak nevezzük. Ilyen hatású, biológiailag tiszta készítményt 1943-ban egymástól függetlenül LI [2] és SAYERS [3] állított elő a birka-, ill. a sertéshipofízis elülső lebenyéből (adenohipofízis), s az izolált termék hormonhatását jól lehetett kimutatni olyan patkányok mellékveséjének súlynövekedésén, amelyeknél előzőleg a saját-hormon (endogén ACTH) termelését a hipofízis eltávolításával megszüntették. E terméknek azonban 99%-a hatástalan fehérje volt, amely mellől 1952-ben ASTWOOD [4] oxicellulózon adszorbeálva kb. nyolcvanszor aktívabb terméket nyert. Ez utóbbi már elegendően tiszta volt a molekulasúly, aminosavösszetétel, sőt a szekvencia meghatározásához is. Így 1954—56-ban egymástól függetlenül több munkacsoport is (BELL [5], FOLKERS [6], LI [7], WHITE [8]) foglalkozott a különböző eredetű hormonok végső tisztításával és szerkezetvizsgálatával, s megállapította, hogy valamennyi ACTH 39 aminosavból álló polipeptid, ahol az N-terminálistól számított 24 aminosav szekvenciája megegyező, a 25—33 szekvenciarészlet fajonkint változik, s végül a C-terminális hexapeptid aminosavsorrendje ismét mindegyiknél azonos (1. ábra).

1—24. azonos	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19	Ser-Tyr-Ser-Met-Glu-His-Phe-Arg-Trp-Gly-Lys-Pro-Val-Gly-Lys-Lys-Arg-Arg-Pro-
	20 21 22 23 24	-Val-Lys-Val-Tyr-Pro-
25—33. változó		25 26 27 28 29 30 31 32 33
	α_p-ACTH	-Asp-Gly-Ala-Glu-Asp-Gln-Leu-Ala-Glu-
	α_s-ACTH	-Ala-Gly-Glu-Asp-Asp-Glu-Ala-Ser-Glu-
	α_b-ACTH	-Asp-Gly-Glu-Ala-Glu-Asp-Ser-Ala-Glu-
	α_h-ACTH	-Asp-Ala-Gly-Glu-Asp-Gln-Ser-Ala-Glu-
34—39. azonos		34 35 36 37 38 39
		-Ala-Phe-Pro-Leu-Glu-Phe

1. ábra.
Aminosav-sorrendek az ACTH-molekulákban

A kromatográfiás módszerek és az ellenáramú megoszlás alkalmazásával egyes állatfajok hipofíziséből több kortikotrop hatású polipeptidet is sikerült izolálni. Ezeket közös néven kortikotropinoknak nevezik, és vagy nagybetűvel (pl. kortikotropin-A) vagy görög betűvel (pl. β-kortikotropin) különböztették meg őket. A nomenklatúra-zavart Li [9] javaslata alapján lehet elkerülni, a hatásos termékek főkomponensét α-kortikotropinnak (α-ACTH) nevezzük, ahol a görög betű indexeként még a hormon eredete is jelölhető, így α_p-ACTH, α_s-ACTH, α_b-ACTH és α_h-ACTH sorban a sertés-, birka-, marha- és emberi kortikotropint jelenti. Megjegyzendő, hogy a többi ACTH-aktív komponens szerkezetével, eredetével és funkciójával kapcsolatban ma még nincs kialakult álláspont, feltehető, hogy ezek csak a főkomponens lebomlási (pl. dezamidált), de még aktív termékei, s nem tekinthetők önálló hormonoknak.

A szerkezet tanulmányozásánál azonban feltűnik, hogy a molekula igen változatos összetételű, minden proteinalkotó aminosav megtalálható benne az izoleucin, cisztein és a treonin kivételével. Meglepő továbbá, hogy a poláris aminosavak mennyire aránytalanul oszlanak meg, a molekula N-terminális felén helyezkednek el a bázikus, C-terminális felén a savanyú aminosavak, s így az egész lánc egy hatalmas ikerionnak tekinthető. A bázikus aminosavak többségével az izoelektromos pont a bázikus tartomány felé tolódik el, egyben ez magyarázza az ACTH-nak az oxicellulózhoz való erős kötődését. Az aminosavak e különleges elosztásának a biológiai hatás szempontjából komoly jelentősége van, amiről a továbbiakban még részletesen szó lesz.

A kortikotropinok szerkezetvizsgálata során pepszinnel végzett parciális hidrolízissel a teljes hormon C-terminális szekvenciájából hosszabb-rövidebb peptidrészlet volt lehasítható, s meglepő módon a visszamaradó N-terminális fragmensek teljes hormonaktivitással rendelkeztek [7, 10]. Közülük az első 28 aminosavat tartalmazó oktakozapeptid izolálható is volt [10], sőt további parciális savas hidrolízissel ebből még négy C-terminális aminosavat lehetett lehasítani az aktivitás csökkenése nélkül [11]. Ezzel az eredeti molekula 15 aminosavrészt vesztett, mégpedig éppen a fajspecifikus, savanyú szekvenciát, ami azt jelenti, hogy a biológiai hatásért elsősorban a minden fajnál azonos, N-terminális bázikus molekularészlet felelős.

Az adrenokortikotrop hormon nagy elméleti és a gyógyászati alkalmazásban rejlő gyakorlati jelentősége következtében a szerkezetvizsgálat után azonnal megindultak a szintetikus kísérletek is. Ezeket nagymértékben megkönnyítette, hogy nem kellett a teljes 39 aminosavból álló szekvenciát felépíteni, hiszen a biológiai hatás a 28-, sőt a 24-tagú polipeptiden is jól tanulmányozható. Vonzó volt a szintézis azért is, mert az addig felépített legnagyobb tagszámú természetes peptidek, az oxitocin és a vazopresszin mindössze kilenc aminosavat tartalmaznak, s a különösen heterogén összetételű ACTH igen jó modellnek látszott az akkor rendelkezésre álló szintézismódszerek teljesítőképességének kipróbálására. Mint hamarosan kiderült, e módszerek közül

néhány alkalmatlannak, néhány pedig kevéssé használhatónak bizonyult e makromolekula felépítésénél, másrészt épp az itt felmerülő igények egészen új módszerekhez, kapcsolási technikához és új védőcsoportok alkalmazásához vezettek. Elegendő itt megemlíteni a SCHWYZER és munkatársai [12] által kidolgozott tercier-butiloxikarbonil, ill. tercier-butilészter védőcsoport-kombinációt, amely ma is a legalkalmasabb e polipeptidhormonok szintézisére.

I. táblázat

H-1-10-OH	HOFMANN, 1961 [13]
H-1-13-NH_2	HOFMANN, 1961 [13]
H-1-14-OH	Magyar csoport, 1965
H-1-14-NH_2	Magyar csoport, 1966 [14]
H-1-15-NH_2	Magyar csoport, 1966 [14]
H-1-16-OH	HOFMANN, 1962 [15]
H-1-16-NH_2	Magyar csoport, 1966 [14]
H-1-17-OH	LI, 1962 [16]
H-1-17-NH_2	LI, 1965 [17]
H-1-17-NH_2	Magyar csoport, 1966 [14]
H-1-18-OH	OTSUKA, 1965 [18]
H-1-18-NH_2	OTSUKA, 1965 [18]
H-1-18-NH_2	LI, 1965 [17]
H-1-18-NH_2	Magyar csoport, 1966 [14]
H-1-19-OH	LI, 1961 [19]
H-1-19-NH_2	LI, 1965 [17]
H-1-19-NH_2	Magyar csoport, 1966 [14]
H-1-19-OH (Glu^5-NH_2)	SCHWYZER, 1960 [20]
H-1-20-NH_2	HOFMANN, 1962 [21]
H-1-20-NH_2	Magyar csoport, 1966 [14]
H-1-21-NH_2	Magyar csoport, 1966 [14]
H-1-23-OH	HOFMANN, 1961 [22]
H-1-23-NH_2	SIEDEL, 1964 [23]
H-1-24-OH	SCHWYZER, 1961 [24]
H-1-24-OH	SIEDEL, 1964 [25]
H-1-26-OH	LI, 1965 [26]
H-1-28-OH	Magyar csoport, 1962, 1966 [27, 41]

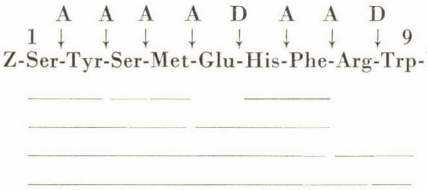
Az I. táblázatban összefoglaltuk azokat a polipeptideket, amelyeket az ACTH-szekvencia fragmenseiként szintézissel előállítottak.

Az I. táblázat nem tartalmazza az első tíz aminosavnál kisebb polipeptideket, sem azokat, amelyekből hiányzik az N-terminális rész, ezek tehát mind N-terminális szekvenciahomológok, s így alkalmasak arra, hogy segítségükkel a növekvő aminosavtagszámnak a biológiai aktivitásra kifejtett hatását tanulmányozzuk. Kettő kivételével mind a közös aminosavsorrendű rész fragmensei, e két kivétel a LI által szintetizált 1—26 peptid, amely a 25—26 Asp-Gly szekvenciájával a marha-ACTH (α_b-ACTH) fragmensének tekinthető és a sertés-ACTH (α_p-ACTH) első 28 aminosavját tartalmazó oktakozapeptid, amelynek szintéziséről még részletesen lesz szó. E polipeptidek szintézisét az elmúlt öt esztendőben valósították meg, s a szekvenciahomológ sor mind a szabad karbonsavak, mind az amidok sorában csaknem teljes.

A következőkben részletesen szó lesz arról a hétesztendős kutatómunkáról, amely Magyarországon a sertés-ACTH pepszines parciális lebontásával nyert, teljes hormonhatású 1—28 oktakozapeptid szintézisére irányult.

Nagymolekulájú polipeptidek szintézise még ma is hosszadalmas, sok anyagot és energiát igénylő kísérleti munkával jár. Különösen érvényes volt ez 1959-ben, amikor az 1—28 polipeptid szintézise megindult. Rendkívül sok múlik a helyes felépítési séma, a kapcsolási módok és védőcsoportkombinációk kiválasztásán. Hibásan tervezett felépítési sorrend, de sok esetben előre nem látható nehézségek, pl. egy védőcsoport váratlan lehasíthatatlansága, egy különlegesebb peptidkötés nem várt labilitása a szintézisút teljes megváltoztatását teszi szükségessé, ami a kutatást hosszú hónapokkal vetheti vissza. Szintézismódszertani kérdésekkel itt részletesen nem foglalkozunk, de röviden érintjük az 1—28 polipeptid felépítésénél felmerült kísérleti nehézségeket.

Mint ismeretes, a szintézisben három kutatócsoport vett részt, ezért a szekvenciafelosztást — a peptidkémiában egyébként ésszerű és elfogadott elvek figyelembevételével — ennek megfelelően végeztük el. E három részszekvencia az 1—9, 10—20 és 21—28 aminosavakat tartalmazta, a fragmensek összekapcsolására az azidos módszert alkalmaztuk, s a végső védőcsoportlehasításra a katalitikus hidrogénezést választottuk. Ennek megfelelően az N-terminálist, valamint a lizin ε-aminocsoportjait karbo-benziloxi-csoporttal, az arginin guanidino-csoportját nitrálással, a karboxilcsoportokat pedig benzilészterek formájában védtük. A szekvenciafelosztást, a szintézis menetét és a kapcsolásra kész, védett fragmenseket a 2, 3. és 4. ábra szemlélteti:*



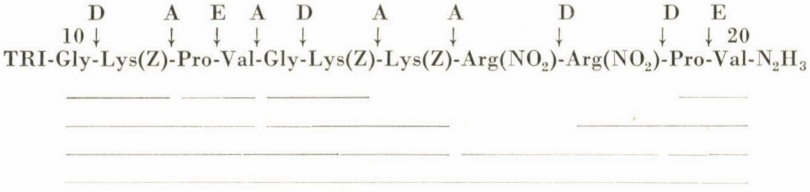
2. ábra

Kísérleti munkánk tervezésekor néhány fragmens szintézise, különösen Boissonnas [28] és Hofmann [21, 30] munkássága nyomán már ismert volt. A fent vázolt szintézisút részben az itt nyert tapasztalatokat is hasznosította.

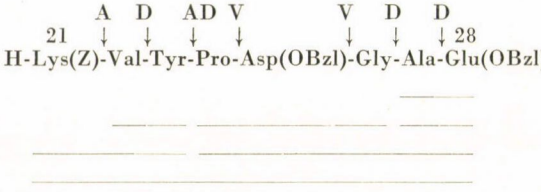
* Az aminosavak és védőcsoportok jelölésére használt rövidítések a IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature [l. pl. J. Biol. Chem. **241,** 527 (1966)] javaslatainak felelnek meg. A peptidkötésbe zárt aminosavrészeket így nevük első három betűjével jelöljük, — kivéve a triptofánt (Trp) és a glutamint (Gln). A többi rövidítés jelentése: Z = karbobenziloxi-, TRI = tritil, BOC = terc.-butiloxikarbonil, Tos = p-toluolszulfonil-, -OEt, -OBzl és -OBu^t pedig az etil-, benzil- és terc.-butilészter-csoportokat jelenti. A kapcsolási módok rövidítései: A = azidos, V = vegyes anhidrides, E = aktív észteres és D = diciklohexil-karbodiimides kapcsolás.

E vázlatokban a betűjelzések a nyíllal jelzett peptidkötések kiépítési módját jelentik. A vonalas ábra e kapcsolások sorrendjére utal, a követett út a fragmens-szintézis (polipeptidszintézis kisebb peptidekből) tipikus példája. A peptidszintézis általános elveinek megfelelően minden esetben, ha az acilezést nem a védett aminosavval, hanem már peptiddel végeztük, a racemizációmentesen elvégezhető azidos módszert alkalmaztuk.

Az 1—9 nonapeptidhidrazid tehát három főkomponensből, a Ser-Tyr-Ser-Met tetrapeptidből, a Glu-His-Phe tripeptidből és Arg-Trp dipeptidből



3. ábra

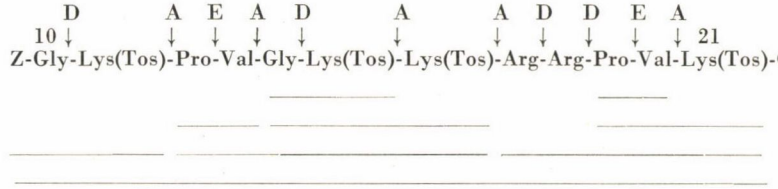


4. ábra

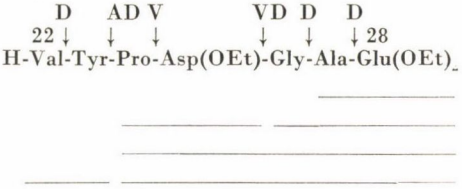
épül fel, a hidrazidcsoportot az utolsó lépésben a C-terminális metilészterből alakítottuk ki. A védett nonapeptidhidrazid kristályosítható volt [31]. A 10—20 aminosavakat tartalmazó undekapeptid szintézisénél a felépítési tervet a Gly-Lys és Pro-Val szekvenciák kétszeri előfordulására alapoztuk, lépésenkénti szintézissel készült a 17—20 szekvencia (diciklohexil-karbodiimides és aktív észteres kapcsolások). A 21—28 oktapeptidet N-terminális tritil-védelemmel kívántuk felépíteni, hogy ezt az oldalláncokat védő karbobenziloxi- és benzilésztercsoportok károsodása nélkül szelektíve távolíthassuk el.

A szintézisút két okból nem vált be. Egyrészt a tritilcsoport annyira labilisnak bizonyult, hogy az α-tritil-(ε-karbobenziloxi)-lizinhidrazidból már az azid készítésekor is lehasadt, másrészt a C-terminális oktapeptid felépítésekor az intermedierek karbobenziloxi-csoportjának jégecet-brómhidrogénsavas hasításakor a dikarbonsavak benzilésztercsoportjai is károsodtak [32].

Az új szintézisterv a 10—28 szekvencia felépítését az 5. és 6. ábrában vázolt módon változtatta meg (224. o.).



5. ábra



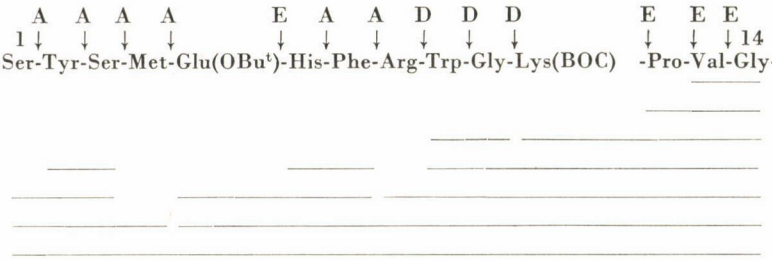
6. ábra

A 10—20 fragmenshez csatoltuk a 21. helyen levő, és a C-terminális oktapeptid felépítésénél problematikus lizin-részt, a benzilészter-védőcsoportok helyett etilésztereket választottunk, s ugyanakkor a lizin ε-aminocsoportokat az igen előnyösen alkalmazható tozilcsoportokkal védtük. Az arginin guanidino-csoportok védelmére a protonálás is elegendőnek bizonyult [33]. A 22—28 heptapeptidészter szintézisénél jól bevált a p-klór-karbobenziloxi-védőcsoport [34]. A heptapeptidészter hidrokloridja alakjában kristályosan is izolálható volt [35]. E három fragmens szintéziséről 1961-ben a moszkvai 4. Európai Peptidszimpóziumon számoltunk be [36, 37, 38]. Egyben ebből a három fragmensből sikerült első ízben felépíteni az 1—28 polipeptidet, a 10—21 és 22—28 fragmensek többféleképpen is megoldott kapcsolása után a 10—28 nonadekapeptidet — N-terminális védőcsoportját eltávolítva — az 1—9 nonapeptid azidjával acileztük. Az így nyert heterogén terméket meglepően könynyen lehetett tisztítani, a melléktermékeket a messzemenően oldhatatlan főkomponenstől metilalkoholos átoldással választottuk el [27].

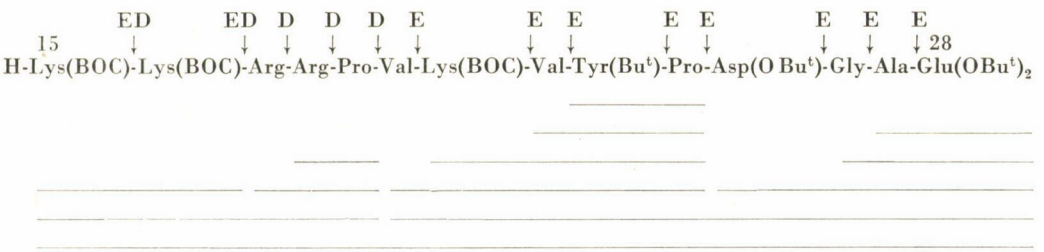
A védőcsoportok eltávolítását cseppfolyós ammóniában fém nátriummal végeztük, s a sótalanítás után kapott termék minőségét papírelektroforézissel ellenőriztük. A redukció láthatóan mélyreható lebomlással jár, az egységes védett oktakozapeptidből nagyon sok komponensű keverék keletkezett, amelyből preparatív papírelektroforézissel sikerült egységes, biológiailag aktív terméket nyerni. 1961 végén ezzel az akkor leghosszabb, szintézissel előállított természetes polipeptid volt birtokunkban.

A detozilezésnél észlelt destrukció vizsgálatára, amelyet velünk egyidőben HOFMANN is észlelt [13], világszerte komoly kísérleti munka indult meg,

s 1962 második felére sikerült elkerülésének feltételeit meghatározni. Megállapítható volt, hogy a lizil-prolin peptidkötés hasad, s e hasadás szigorúan vízmentes körülmények közt nem következik be [39, 40]. Sajnos, a védett 1—28 polipeptid teljes vízmentessége nehezen érhető el, s a toziles út erőltetése helyett ha nem is gyorsabb, de biztosabb eredményt ígért az akkor már kidolgozott terc.-butiloxikarbonil-, ill. terc.-butilészter-védőcsoportkombináció alkalmazása [12.]. Ennek megfelelően ismét átdolgoztuk a szintézistervet, s a változtatás most már a teljes szekvenciát érintette, mert az eredeti három fragmens helyett a molekula csupán kétfelé osztását határoztuk el. Kihasználva a 14-es helyen levő glicin adta lehetőségeket, a zárólépésnek az 1—14 és 15—28 fragmensek összekapcsolását terveztük. A két tetradekapeptid felépítésének menetét a 7. és 8. ábrában bemutatott vázlatok szemléltetik:



7. ábra



8. ábra

E két tetradekapeptid szintézisére is több variációt próbáltunk ki, a vázlatok a legmegfelelőbb, legeredményesebb, s ezért véglegesített utakat szemléltetik. A két nagypeptid összekapcsolására, a 14. C-terminális glicin miatt bármelyik módszer használható, legjobbnak a diciklohexil-karbodiimid és pentaklór-fenol együttes alkalmazását találtuk. E végső kapcsolás 40—50% termeléssel jár, ami ilyen nagy molekulánál már igen jónak mondható. Az intermediereket és a védett 1—28-as végterméket is szilikagéloszlopkromatográfiával tisztítottuk, majd a védőcsoportokat trifluor-ecetsavban való oldással távolítottuk el, végül a trifluor-acetát-ionokat Amberlite IRA-400 gyantával

acetátionokra cseréltük ki [41]. Az oktakozapeptid felépítése csupán a legutóbb említett variánsnál 105 szintetikus lépést jelentett. A kromatografikusan egységes, biológiailag aktív polipeptidből 1966 nyaráig összesen kb. 1 g-ot készítettünk, amely közel százezer nemzetközi egység kortikotropinnak felel meg.

Az 1—14-es védett tetradekapeptid igen fontos kulcsanyagnak bizonyult nemcsak az 1—28 polipeptid, de egész sor kisebb tagszámú N-terminális szekvenciahomológ szintézisénél is. Az 1—14-es peptiddel sorra acileztük a diciklohexil-karbodiimid-pentaklórfenol kombinált kapcsolással a lizinamidot, a 15—16, 15—17, 15—18, 15—19, 15—20 és 15—21 peptidamidokat, ahogy ezt a 9. ábra szemlélteti:

BOC-1-14-OH + H-Lys(BOC)-NH_2 ⟶ BOC-1-15-NH

BOC-1-14-OH + H-Lys(BOC)-Lys(BOC)-NH_2 ⟶ BOC-1-16-NH_2

BOC-1-14-OH + H-Lys(BOC)-Lys(BOC)-Arg-NH_2 ⟶ BOC-1-17-NH_2

BOC-1-14-OH + H-Lys(BOC)-Lys(BOC)-Arg-Arg-NH_2 ⟶ BOC-1-18-NH_2

BOC-1-14-OH + H-Lys(BOC)-Lys(BOC)-Arg-Arg-Pro-NH_2 ⟶ BOC-1-19-NH_2

BOC-1-14-OH + H-Lys(BOC)-Lys(BOC)-Arg-Arg-Pro-Val-NH_2 ⟶ BOC-1-20-NH_2

BOC-1-14-OH + H-Lys(BOC)-Lys(BOC)-Arg-Arg-Pro-Val-Lys(BOC)-NH_2 → BOC-1-21-NH_2

9. ábra

Ezek a polipeptidek — frakcionálás és védőcsoporteltávolítás után — igen jó szolgálatot tettek a szerkezet és biológiai aktivitás összefüggésének vizsgálatában, szintézisükről az elmúlt ősszel a nyolcadik Európai Peptidszimpóziumon [14], ez év februárjában pedig az MTA Kémiai Tudományok Osztálya Szerves Bizottságának előadóülésén számoltunk be [42, 43].

Hormonhatású polipeptidek sikeres szintézisének a kémiai egységesség és a korrekt aminosavösszetétel mellett legfőbb mértéke a biológiai aktivitás. A kortikotropinoknak számos és sokrétű hatása ismeretes, közülük a szembetűnőbbeket Li összefoglaló munkájában sorolja fel [44]. Legjellemzőbb és feltehetően legfontosabb ezek közül a mellékvesekéreg szteroidszintézisének stimulálása, de jelentősek az extraadrenális effektusok, mint pl. a lipoidmobilizálás is. A következőkben a hormon és fragmensei által kiváltott szteroidogenezist tárgyaljuk kissé részletesebben.

A hormon biológiai aktivitásának meghatározására, értékmérésére legrégebben alkalmazott, s legjobban reprodukálható próbát Sayers és munkatársai dolgozták ki [45], ők az ACTH-nak azt a tulajdonságát használták ki, hogy adagolására a mellékvesekéreg aszkorbinsavtartalma *in vivo* csökken. E C-vitamincsökkenés és a szteroidstimuláló hatás közti összefüggés részletei ma még nem ismeretesek. Egy másik módszer *in vitro* vizsgálja a hormon szteroidszintetizáló képességét, izolált mellékvesekéregszeleteken, ez a Saffran—Schally próba [46], s végül ismeretes olyan értékmérés is, ami az ACTH-hatást

közvetlenül a vérplazma szteroidtartalmának vizsgálatával követi *in vivo* (Guillemin—Lipscomb módszer [47, 48]). Az ACTH-aktivitást egység/mg, ill. egység/mikromól dimenzióban fejezik ki. A biológiai értékmérések a felhasznált standard-anyagoktól, a kísérleti állattól (legtöbbször patkány) és a vizsgálandó termék adagolási módjától függően még adott mérési módszer esetén is nagyon szórnak, mégis a természetes kortikotropinokra nagyjából a II. táblázatban felsorolt adatokat fogadhatjuk el:

II. táblázat

Kortikotropin eredete	ACTH-aktivitás, E/mg	
	SAYERS szerint	SAFFRAN szerint
Sertés	80—100 [55]	152 [44]
Sertés (szintetikus)	140 [54]	—
Birka	150 [56]	177 [44]
Marha	—	140 [44]
Emberi	26 [57]	52 [44]

Meglepő a humán-kortikotropin csekély aktivitása, ennek értelmezésére később még visszatérünk. A II. táblázatban megemlített szintetikus sertés-ACTH felépítését SCHWYZER és munkatársai 1963-ban publikálták [49].

A kortikotropinok aktivitása messzemenően függvénye a lánchosszúságnak. A III. táblázatban felsoroltuk azokat a szintetikus polipeptideket, amelyeknek adrenokortikotrop hatása ismert. Az 1—15 amidnál kisebb tagszámú peptidek aktivitása vitatott, bár az 1—13 tridekapeptidről HOFMANN megemlíti, hogy még éppen reprodukálhatóan mérhető max. 0,1 E/mg ACTH-hatása van [13].

III. táblázat

Peptid	Aszkorbinsav E/mg	Szteroidogenezis		
		in vivo E/mg	in vitro	
			E/mg	E/μM
1-15-NH_2	**0,5** (14)			
1-16-OH	<0,1 (15)	<0,1 (15)		
1-16-OCH_3	<1 (50)		5—10 (50)	
1-16-NH_2	**1,4** (14)			
1-17-OH	6 (63)	5 (17) 1,7 (51)	6 (51)	10
1-17-NH_2	**10,0** (14)	33 (17)	35 (17)	88
1-18-OH		17 (18)	9 (18)	16
1-18-NH_2	**27,5** (14)	131 (17)	42 (17)	74
1-18-NH_2		40—58 (18)	5—12 (18)	
1-19-OH	35—74 (19)	47 (17)	33 (17)	82
1-19-NH_2	121 (63)	147 (17)	53 (17)	122
1-20-NH_2	111 (21)	83 (52)		
1-26-OH		125 (26)	90 (26)	279
1-28-OH	**80—100** (53)		**80—100** (53)	380
1-39-OH	140 (54)			736

A vastagon szedett számok saját szintetikus termékeink értékmérési adatait tüntetik fel. Az 1—28 oktakozapeptid aktivitása mind a Sayers-módszerrel (aszkorbinsavcsökkenés), mind a Saffran-próbánál (*in vitro* szteroidogenezis) 80—100 egység aktivitást mutat milligrammonként, ami a sertés-ACTH lebontásánál kapott 28 tagú polipeptid aktivitásának jól megfelel.

Jól megfigyelhető, hogy az 1—15 amidtól kezdve az aminosavtagszámmal rohamosan emelkedik az aktivitás, és az 1—19 peptid táján maximumot ér el. Összevetve ezt az ACTH aminosavszekvenciájával, szembetűnik, hogy ez a növekedés a 15—18 szekvenciarész bázikus aminosavjainak beépülésével jár, s e bázikus centrum jelentőségét még hangsúlyozza, hogy a C-terminális aminosav amidálásakor, tehát a bázikus jelleg emelésekor az aktivitás azonos tagszám esetében is jelentékenyen megnő. Ebből következik, hogy a tagszám és aktivitás összefüggését csak azonos jellegű C-terminálisok esetében, tehát szigorúan analóg szerkezetű szekvenciahomológok közt lehet reálisan vizsgálni.

Az összeállításból az is kitűnik, hogy azonos vegyület értékmérésénél is megfigyeltek eltérő aktivitást, kirívó példája ennek az 1—18-amid. Amíg ez a különböző értékmérési módszerek közti eltérésből ered, könnyen megmagyarázható, hiszen az élő szervezet bonyolult összefüggéseit ma még távolról sem ismerjük annyira, hogy a hormonhatásnak közvetett megnyilvánulásait — mint pl. az aszkorbinsavcsökkenés és a szteroidogenezis — hézagmentesen kapcsolatba hozhassuk egymással. Az ugyanazon mérési módszernél észlelt eltérések azonban már kísérleti hibák, amiket azonos összehasonlító anyag, s nem utolsósorban a mérési módszer minden részletre kiterjedő tökéletes azonossága segítségével lehet kiküszöbölni. Mindezeket a tényezőket a szerkezetváltoztatás és a biológiai hatás közti összefüggés kiértékelésekor messzemenően figyelembe kell venni.

Felmerül a kérdés, hogy ha a kortikotropin első 19 aminosavja, tehát a molekula N-terminális fele elegendő a teljes biológiai aktivitás kiváltásához, mi lehet a szerepe a C-terminális félnek. Meg kell jegyeznünk, hogy ebből a szempontból érdekes számokat tartalmaz a III. táblázat utolsó oszlopa. Ezeket a számokat az *in vitro* szteroidogenezis értékmérési adataiból (az 1—39 polipeptidnél a Sayers-mérésből) vezettük le úgy, hogy a mg-ra vonatkoztatott egységszámot mikromólra, vagyis a mikrogrammban kifejezett molekulasúlyra vonatkoztattuk. A két érték ezért természetszerűleg az 1000 molekulasúlynál megegyezik, onnan felfelé a mikromolra számított adat mindig nagyobb, hiszen nagyobb mennyiség aktivitását tükrözi. Meglepő viszont, hogy az így számított érték nemcsak az 1—19 amidig növekszik, hanem a legnagyobb moláris aktivitást a teljes hormon mutatja, s ebbe a sorba nagyon jól beillik az általunk szintetizált 1—28 polipeptid is. Ebből arra lehet következtetni, hogy a C-terminális fél távolról sem tekinthető inaktív ballasztnak, ami mintegy az N-terminális molekularészt hígítaná, hanem az aktivitásban közel azonos fajlagos értékkel vesz részt, amely természetesen csak az N-terminális

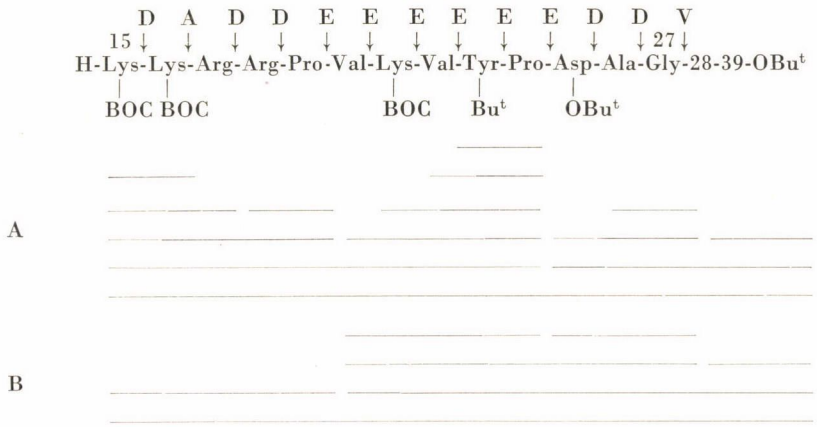
féllel együtt nyilvánul meg. A kortikotropinok funkcionális aktív centrumát, vagyis azt a részt, amely nélkül ACTH-hatás egyáltalán nem lehetséges, nyilván az első 13 aminosav szekvenciája képezi, a 15—18 aminosavakból kialakult bázikus centrum pedig valószínűleg a receptorhoz való kötődést szolgálja. A C-terminális rész szerepéről — amely a fajspecifikus szekvenciát is tartalmazza — egyelőre csak elképzeléseink vannak. Ilyen szerep lehet pl. az erősen bázikus mag kompenzálása a C-termikus táján található savanyú aminosavakkal, ami a molekula transzportját könnyítheti meg a szervezetben, de lehet, hogy a teljes molekula élettartama is hosszabb, a szervezet proteolitikus enzimjeinek lebontó hatását fékezheti a C-terminális szekvencia. Vannak adatok arra is, hogy a teljes hormon kötődése a szállító vérfehérjékhez a biológiai aktivitás szempontjából előnyösebb, mint az N-terminális fragmensé [58]. Elképzelhető továbbá, hogy a fragmensekkel ellentétben a 39 aminosavból álló sértetlen molekula másodlagos szerkezettel is rendelkezik. Lehetséges végül az is, hogy a C-terminális szekvenciarésznek közvetlen szerepe van abban a folyamatban is, amelynek eredményeképpen az ACTH hatására az aszkorbinsavcsökkenés, ill. szteroidszintézis bekövetkezik, noha jóval általánosabb az a vélemény, hogy a kortikotropinok egységes mechanizmus alapján fejtik ki hatásukat. Feltűnő ezzel szemben, hogy az emberi kortikotropin csupán harmad olyan aktívnak bizonyult, mint az állati eredetű hormonok, s kérdés, hogy ennek az aktivitáscsökkenésnek nem a megváltozott C-terminális szekvencia-e az oka. Ennek eldöntéséhez mindenekelőtt az aktivitáskülönbséget mutató értékmérés reprodukciójára, továbbá a teljes szekvenciájú kortikotropinok, másrészt a teljes hormon és a megfelelő fragmensek közti összehasonlításra van szükség. Míg azonban az állati eredetű kortikotropinok viszonylag könnyen hozzáférhetők, az emberi hormon kellő mennyiségben csak teljes szintézissel állítható elő.

Az emberi kortikotropint a hipofízis elülső lebenyéből 1959-ben izolálták Lee és munkatársai [57], s kromatografikus tisztítás után mérték meg aktivitását. Ez az egyetlen fellelhető, az aszkorbinsavcsökkenés alapján meghatározott értékmérési adat, ezenkívül még egy Saffran-érték található Li 1961-es összefoglaló munkájában [44], ezt a két adatot vettük fel már a II. táblázatunkba is (26, ill. 52 E/mg). Egy feltehetően tisztább készítményt Ney és munkatársai [65] a Lipscomb — Nelson módszerrel [48] mérve 133 E/mg aktivitásúnak találtak.

Szerkezetét, amelyet a kortikotropinokat összehasonlító táblázatban feltüntettünk, ugyancsak Lee és munkatársai állapították meg [29]. E vizsgálatsorozat sem egészen korrekt, mert pl. az első 22 aminosav szekvenciájára csak a többi kortikotropin enzimatikus hasításkor észlelt azonos viselkedéséből következtettek.

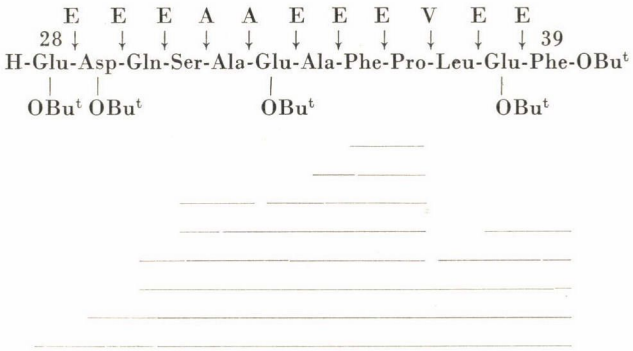
Az 1—28 oktakozapeptid, valamint a kisebb molekulasúlyú fragmensek szintézisénél szerzett tapasztalatok, és részben a már előbb elkészített inter-

medierek felhasználásával 1966-ban megkezdtük az emberi kortikotropin szintézisére irányuló kísérleteket. A szintézis kulcsanyaga ismét az 1—14-es fragmens volt, melyet a zárólépésben az 15—39 aminosavakból álló pentakozapeptiddel kapcsoltunk össze. Utóbbi peptid szintézisénél felhasználtuk azokat az intermediereket, amelyeket a különböző kortikotropinok C-terminálisáról származó szekvenciák tanulmányozására már korábban elkészítettünk [60]. Az 1—14-es peptid előállításáról már részletesen volt szó, a 15—39 peptid felépítésének két alternatív útját pedig a 10. ábra szemlélteti:



10. ábra

Az itt csak rövidítve ábrázolt 28—39 dodekapeptid felépítésének menetét a 11. ábra mutatja.



11. ábra

Mint ez a 10. és 11. ábravázlatokból látható, védőcsoportkombinációnk az 1—28 szintézisnél már bevált terc.-butiloxikarbonil—terc.—butilészter

párból tevődik össze, kapcsolási módszereink az általános elveknek megfelelőek. A szintézisről részletesebben a pécsi vegyészkonferencián számoltunk be.

A végterméket ugyancsak szilikagélen végzett oszlopkromatográfiával tisztítottuk, majd a védőcsoportokat trifluorecetsavval eltávolítva a polipeptidet ioncserélő gyantával acetáttá alakítottuk át. Aktivitását a Sayers-módszerrel 42, az in vitro szteroidogenezissel 52 E/mg értékűnek találtuk, ami egyezik az irodalmi értékekkel (II. táblázat). Tekintettel arra, hogy eddig mindössze 30 mg anyagot állítottunk elő, s ebből a kromatográfiás vizsgálatokat és az aminosavanalízist is el kellett végezni, az említett összehasonlító értékmérésekre még nem kerülhetett sor. A humán ACTH szintézise — amely különben kb. 130 lépésből áll — az 1—28 fragmens szintéziséhez képest nem okozott lényeges kísérleti nehézségeket, s valószínű, hogy nagyobb mennyiségben történő esetleges előállítása terápiás célokra ugyancsak megvalósítható lesz. A szintézis egy eddig nem említett szempontból is érdekes lehet: a természetes kortikotropinok szennyezettségből vagy fajtaidegen szerkezetükből kifolyólag sok esetben túlérzékenységi effektust váltanak ki, feltehető, hogy ez a reakció az emberi kortikotropin adagolásakor elmarad.

A következőkben röviden foglalkozunk még a kortikotropinok és kisebb tagszámú N-terminális fragmenseik egy másik biológiai hatásával, az adipokinetikus vagy lipoidmobilizáló effektussal.

Ismeretes, hogy a hipofízisben olyan polipeptidek is találhatók, amelyek zsírszövetekből szabad zsírsav keletkezését katalizálják, ennek mennyisége lúgos titrálással meghatározható. Ez a hatás nem csupán az ún. lipotróp hormonnál, de teljesen tiszta ACTH-készítménynél is kimutatható, s az ACTH-nak extraadrenális effektusai közé tartozik [44].

Érdekes volt megvizsgálni, hogy ez a hatás vajon párhuzamosan fut-e az adrenokortikotróp aktivitással, s ezért a szintézissel előállított oligopeptidamidokat abból a szempontból is végigvizsgáltuk, hogyan változik adipokinetikus hatásuk az aminosav-tagszámmal. E peptidek aktivitását más kutatók által közölt mérések eredményeivel együtt a IV. táblázatban foglaltuk össze, saját méréseinket ismét a vastagon szedett számok mutatják.

A lipoidmobilizáló hatást nem egység/mg értékben fejezik ki, hanem a vizsgálandó anyag minimális effektív dózisát (MED) adják meg, amely még mérhető mennyiségű zsírsavat szabadít fel *in vitro*, patkány vagy nyúl izolált zsírszövetén mérve. A IV. táblázat adatait patkányon való mérésekből állítottuk össze, mivel a nyúlon végzett kísérletek annyira érzékenyek, hogy a vizsgálati anyag nagymérvű hígítása már jelentős hibákhoz vezethet.

Mint látható, az aktivitás nem halad egészen párhuzamosan az adrenokortikotrop hatással, hamarabb jelenik meg, már az N-terminális dekapeptidnek van mérhető aktivitása. Ezzel szemben hamarabb éri is el a maximumot, már az 1—17-es peptidnél. A 18. helyen levő újabb bázikus aminosav már nem emel az aktivitáson, s nincs olyan nagy jelentősége a C-terminális aminosav

IV. táblázat

Peptid	MED γ/ml
1-10-OH	100—200 [61]
Ac-1-13-NH_2	0,074 [61]
1-15-NH_2	**0,15** [14]
1-16-NH_2	**0,025** [14]
1-17-NH_2	**0,0030** [14]
1-18-NH_2	**0,0038** [14]; 0,0027 [18]
1-18-OH	0,0045 [18]
1-19-NH_2	**0,0060** [14]
1-20-NH_2	**0,0027** [14]
1-21-NH_2	**0,0055** [14]
1-28-OH	**0,0020** [14]
1-39-OH (α_s-ACTH)	0,0057 [61]
β-LPH	0,8 [62]

szabad vagy amidált karboxiljainak sem. A IV. táblázat utolsó adata a Li és munkatársai által a közelmúltban a birka-hipofízisből izolált [64], 90 aminosavból álló β-lipotróp hormon aktivitását mutatja be, ez tehát a kortikotropin fragmenseknél két nagyságrenddel kevésbé hatásosnak bizonyult. E hormon egyéb biológiai hatásáról közelebbit még nem tudunk, s ugyancsak korai volna a lipoidmobilizáló polipeptidek terápiás alkalmazásának lehetőségéről beszélni.

Az adrenokortikotrop hormonnak és fragmenseinek szintézise nagyon sok biológiai probléma közvetlen kísérleti vizsgálatát teszi lehetővé. Amellett, hogy e hormonpolipeptidek előállítása gyógyszerként való felhasználásuk esetén igen nagy gyakorlati jelentőségű, birtokukban a szerkezet és a biológiai hatás közti összefüggések mélyreható tanulmányozására nyílik lehetőség. Mivel e vizsgálatok elvégzése meghaladja a szerves kémikus módszertani felkészültségét, nyilvánvaló, hogy jelentős eredmények elérésére a peptidkémikus, biológus, farmakológus és a kísérletező orvos szoros együttműködésére van szükség.

A kortikotropin-fragmensek és az emberi ACTH szintézisében a szerzőkön kívül Dualszky Sándor, Kajtár Márton, Láng Tivadarné, Lőw Miklós és Paulay Zoltán kutatók, valamint Balázs Istvánné, Czuczor Zsuzsa, Gera János, Lázár Árpádné, Légrádi Dezsőné, Makár Béláné, Mátrai Erzsébet, Mohai László, Nagy Zsuzsa és Orosz Sándorné technikusok és laboránsok vettek részt.

A biológiai értékméréseket Szporny László (Kőbányai Gyógyszerárugyár) és Cseh György (Gyógyszerkutató Intézet) végezték.

Mindhárom munkacsoport tagjai ez alkalommal is köszönetüket fejezik ki Bruckner Győző és Vargha László akadémikusoknak, továbbá Pillich Lajos műszaki igazgatónak a téma kezdeményezésénél s annak kidolgozása során nyújtott támogatásukért, s értékes szakmai tanácsaikért.

IRODALOM

1. Smith, P. E.: Anat. Rec. **32,** 221 (1926)
2. Li, C. H., Evans, H. M., Simpson, M. E.: J. Biol. Chem. **149,** 413 (1943)
3. Sayers, G., White, A., Long, C. N. H.: J. Biol. Chem. **149,** 425 (1943)
4. Astwood, E. B., Raben, M. S., Payne, R. W.: Recent Progr. Hormone Res. **7,** 1 (1952)
5. Bell, P. H.; J. Am. Chem. Soc. **76,** 5565 (1954)
6. Brink, N. G., Knehl, F. A., Richter, J. W., Bazemore, A. W., Meisinger, M. A. P., Ayer, D. E., Folkers, K.: J. Am. Chem. Soc. **74,** 2120 (1952)
7. Li, C. H.: Adv. Prot. Chem. **11,** 101 (1956)
8. White, W. F.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 503 (1953)
9. Li, C. H.: Science, **129,** 969 (1959)
10. Bell, P. H., Howard, K. S., Shepherd, R. G., Finn, B. M., Meisenhelder, J. H.: J. Am. Chem. Soc. **78,** 5059 (1956)
11. Shepherd, R. G., Willson, S. D., Howard, K. S., Bell, P. H., Davies, D. S., Davis, S. B., Eigner, E. A., Shakespeare, N. E.: J. Am. Chem. Soc. **78,** 5067 (1956)
12. Schwyzer, R., Kappeler, H.: Helv. Chim. Acta **44,** 1991 (1961)
13. Hofmann, K., Yajima, H.: J. Am. Chem. Soc. **83,** 2289 (1961)
14. Bajusz, S., Medzihradszky, K.: Proc. Eighth Europ. Peptide Symp. Noordwijk, 1966. p. 209 (1967)
15. Hofmann, K., Yanaihara, N., Lande, S., Yajima, H.: J. Am. Chem. Soc. **84,** 4470 (1962)
16. Li, C. H., Chung, D., Ramachandran, J., Gorup, B.: J. Am. Chem. Soc. **84,** 2460 (1962)
17. Ramachandran, J., Chung, D., Li, C. H.: J. Am. Chem. Soc. **87,** 2696 (1965)
18. Otsuka, H., Inouye, K., Shinozaki, F., Kanayama, M.: J. of Biochemistry (Japan) **58,** 512 (1965)
19. Li, C. H., Meienhofer, J., Schnabel, E., Chung, D., Lo, T.—B., Ramachandran, J.: J. Am. Chem. Soc. **83,** 4449 (1961)
20. Schwyzer, R., Rittel, W., Kappeler, H., Iselin, B.: Angew. Chem. **72,** 915 (1960)
21. Hofmann, K., Liu, T.—Y., Yajima, H., Yanaihara, N., Yanaihara, C., Humes, J. L.: J. Am. Chem. Soc. **84,** 1054 (1962)
22. Hofmann, K., Yajima, H., Yanaihara, N., Liu, T.—Y., Lande, S.: J. Am. Chem. Soc. **83,** 487 (1961)
23. Geiger, R., Sturm, K., Siedel, W.: Chem. Ber. **97,** 1207 (1964)
24. Kappeler, H., Schwyzer, R.: Helv. Chim. Acta **44,** 1136 (1961)
25. Geiger, R., Sturm, K., Vogel, G., Siedel, W.: Z. Naturforsch. **19b,** 858 (1964)
26. Ramachandran, J., Li, C. H.: J. Am. Chem. Soc. **87,** 2691 (1965)
27. Bruckner, Gy., Medzihradszky, K., Bajusz, S., Kisfaludy, L.: 151 214 sz. magyar szabadalom, 1962
28. Boissonnas, R. A., Guttmann, St., Waller, J.—P., Jaquenoud, P.-A.: Experientia **12,** 446 (1956)
29. Hofmann, K., Jöhl, A., Furlenmeier, A. E., Kappeler, H.: J. Am. Chem. Soc. **79,** 1636 (1957)
30. Hofmann, K., Kappeler, H., Furlenmeier, A. E., Wooner, M. E., Schwartz E. T. Thompson, T. A.: J. Am. Chem. Soc. **79,** 1641 (1957)
31. Medzihradszky, K., Bruckner, V., Kajtár, M., Lőw, M., Bajusz, S., Kisfaludy, L., Acta Chim. Hung. **30,** 105 (1962)
32. Kisfaludy, L., Dualszky, S., Bayer, J.: Chimia **14,** 368 (1960); J. of Chromatography **6,** 155 (1961)
33. Bajusz, S., Lénárd, K., Kisfaludy, L., Medzihradszky, K., Bruckner, V.: Acta Chim. Hung. **30,** 239 (1962)
34. Kisfaludy, L., Dualszky, S.: Acta Chim. Hung. **24,** 301 (1960)
35. Kisfaludy, L., Dualszky, S., Medzihradszky, K., Bajusz, S., Bruckner, V.: Acta Chim. Hung. **30,** 473 (1962)
36. Medzihradszky, K., Kajtár, M., Lőw, M.: Zs. Mengyel. Obscsesztva **7,** 472 (1962); Coll. Czech. Chem. Comm. **27,** 2256 (1962)
37. Bajusz, S., Lénárd, K.: Zs. Mengyel. Obscsesztva **7,** 473 (1962); Coll. Czech. Chem. Comm. **27,** 2257 (1962)
38. Kisfaludy, L., Dualszky, S.: Zs. Mengyel. Obscsesztva **7,** 472 (1962); Coll. Czech. Chem. Comm. **27,** 2258 (1962)
39. Bajusz, S., Medzihradszky, K.: Proc. Fifth European Peptide Symp. 1962. p. 49. (1963)
40. Guttmann, St.: Proc. Fifth European Peptide Symp. 1962. p. 41 (1963)
41. Bruckner, Gy., Bajusz, S., Kisfaludy, L., Medzihradszky, K., Lőw, M., Paulay, Z., Szporny, L., Hajós, Gy.: RI 306 sz. magyar szabadalmi bejelentés (1966)

42. BAJUSZ, S., MEDZIHRADSZKY, K.: Kémiai Közlemények (sajtó alatt)
43. MEDZIHRADSZKY, K., BAJUSZ, S.: Kémiai Közlemények (sajtó alatt)
44. LI, C. H.: Recent Progr. in Hormone Res. **18,** 1 (1962)
45. SAYERS, M. A., SAYERS, G., WOODBURY, L. A.: Endocrinology **42,** 379 (1948)
46. SAFFRAN, M., SCHALLY, A. V.: Endocrinology **56,** 523 (1955)
47. GUILLEMIN, R., CLAYTON, G. W., SMITH, J. D., LIPSCOMB, H. S.: Endocrinology **63,** 349 (1958)
48. LIPSCOMB, H. S., NELSON, D. H.: Endocrinology **71,** 13 (1962)
49. SCHWYZER, R., SIEBER, P.: Nature **190,** 172 (1963)
50. SCHWYZER, R., RITTEL, W., COSTOPANAGIOTIS, A.: Helv. Chim. Acta **34,** 2473 (1962)
51. LI, C. H., RAMACHANDRAN, J., CHUNG, D., GORUP, B.: J. Am. Chem. Soc. **86,** 2703 (1964)
52. HOFMANN, K., YAJIMA, H., LIU, T.-Y., YANAIHARA, N., YANAIHARA, C., HUMES, J. L.: J. Am. Chem. Soc. **84,** 4481 (1962)
53. SZPORNY, L.: Még nem publikált eredmények
54. SCHWYZER, R.: Ann. Rev. Biochem. **33,** 276 (1964)
55. SHEPHERD, R. G., HOWARD, K. S., BELL, P. H., CACCIOLA, A. R., CHILD, R. G., DAVIES, M. C., ENGLISH, J. P., FINN, B. M., MEISENHELDER, J. H., MOGER, A. W., VAN DER SCHEER, J.: J. Am. Chem. Soc. **78,** 5051 (1956)
56. LI, C. H., GESCHWIND, I. I., LEVY, A. L., HARRIS, J. I., DIXON, J. S., PON, N. G., PORATH, J. O.: Nature **173,** 251 (1954)
57. LEE, T. H., LERNER, A. B., BUETTNER-JANUSCH, V.: J. Am. Chem. Soc. **81,** 6084 (1959)
58. STOUFFER, J. E., HSU, J.-S.: Biochemistry **5,** 1195 (1966)
59. LEE, T. H., LERNER, A. B., BUETTNER-JANUSCH, V.: J. Biol. Chem. **236,** 2970 (1961)
60. BAJUSZ, S., LÁZÁR, T.: Acta Chim. Hung. **48,** 111 (1966)
61. TANAKA, A., PICKERING, B. T., LI, C. H.: Arch. Biochem. Biophys. **99,** 294 (1962)
62. BIRK, Y., LI, C. H.: J. Biol. Chem. **239,** 1048 (1964)
63. LI, C. H., RAMACHANDRAN, J., CHUNG, D.: Proc. SIXTH Intern. Congr. Biochem., N. Y., 1964. Abstract II, p. 165 (1964)
64. LI, C. H., BARNAFI, L., CHRÉTIEN, M., CHUNG, D.: Nature **208,** 1093 (1965)
65. NEY, R. L., OGATA, E., SHIMIZU, N., NICHOLSON, W. E., LIDDLE, G. W.: Proc. Second Intern. Congr. Endocrin. London, 1964, p. 1184

CITOAKTÍV CSOPORTOKAT TARTALMAZÓ PEPTIDSZÁRMAZÉKOK

SZEKERKE MÁRIA, a kémiai tudományok kandidátusa

(A Magyar Tudományos Akadémia Peptidkémiai Kutató Csoportja, Budapest)

Világszerte egyre nagyobb költségbefektetéssel és kutatógárda bevonásával folyik a rákkutatás, mégis jogos az a kérdés: miért olyan lassú az előrehaladás, miért nem dicsekedhetnek a rákkutatók még mindig olyan döntő eredményekkel, mint amilyeneket pl. a TBC gyógyítása terén sikerült elérni.

A rákkutatók és különösen a rákkemoterápiával foglalkozó kutatók egyelőre még mindig arra kell hogy hivatkozzanak, hogy próbálkozásuk lényegében sötétben való tapogatódzás, hiszen nincs kezükben a kulcs a kóros elváltozás tényleges mibenlétéhez.

Lehet, hogy a rákkutatás egy későbbi és eredményesebb korszakában úgy fognak visszatekinteni a jelenleg használt gyógyszereinkre és vizsgált vegyületeinkre, mint ahogy mi hasonlítjuk mai technikai berendezéseinket a kőkorszakbeli ember baltájához és nyilához. A balta és nyíl is fontos szolgálatot tett azonban az embernek a maga korában. Formájuk, kivitelezésük pedig a későbbi századokban jelentős fejlődésen és tökéletesedésen ment át. Meggyőződésünk, hogy a biológiai alkilezőszerek, amelyek még ma is a rákkemoterápia legnagyobb és legtöbbet vizsgált vegyületcsoportját képviselik, szintén jelentős fegyverei a rákellenes harcnak, számos adatot szolgáltattak az alapkutatáshoz és segítséget jelentenek majd a további előrehaladáshoz. Fejlődést is megállapíthatunk e vegyületcsoporton belül, hiszen az első igen toxikus származékokhoz képest sikerült kisebb toxicitású és nagyobb szelektivitású módosulatokat kidolgozni.

Különösen két fontos elv alkalmazása hozott jelentős eredményt:

1. Elsősorban említendő az alkilező csoportok kapcsolása biológiailag fontos hordozószerkezetekhez, pl. cukrok, peptidek, stb. Az elgondolás lényege, hogy a kóros elváltozás helye a sejt, ill. a sejtmag, ide kell tehát a hatócsoportokat eljuttatnunk. A behatolás a sejtmagba feltehetően növelhető azáltal, ha az alkilező csoportokat az anyagcserében résztvevő és így feltétlen előnyös diffúziós tulajdonságú ún. nem testidegen hordozószerkezethez kapcsoljuk.

2. A másik jelentős elv volt a „latens aktivitás" elvének alkalmazása. A szervezetbe bevitt vegyület ebben az esetben olyan szerkezetű, hogy az alapmódosulat inaktív és csak a szervezetben, tehát in vivo lejátszódó valami-

lyen folyamat, rendszerint enzimreakció hatására alakul ki vagy szabadul fel a hatóképes alak.

A Kutató Csoportban 1959-ben kezdtünk foglalkozni citotoxikus csoportokat tartalmazó vegyületekkel, éspedig a Csoport munkaterületének megfelelően peptidszármazékokhoz kapcsoltunk elsősorban nitrogénmustár jellegű biológiai alkilező csoportokat. Ezen a szűkebb területen belül igyekeztünk egyrészt a kémiai szerkezet és biológiai hatás közötti összefüggések vizsgálatával adatokat gyűjteni a hordozó rész szerepére és jelentőségére vonatkozóan és természetesen egyidejűleg nagyobb szelektivitású és esetleg gyógyászati felhasználásra is alkalmas szerek előállítására is törekedtünk.

A kísérletek első szakaszában szerin-alapú származékokkal foglalkoztunk. Szerin hordozóra felépített biológiai alkilezőszerek behatóbb vizsgálatát azért láttuk indokoltnak, mert a szerinszármazékok között már több bizonyult hatásos tumorgátló szernek, elsősorban az azaszerin, vagyis az O-(diazo-acetil)-L-szerin [1], amelyet mikroorganizmusok anyagcseretermékeként izoláltak, valamint a BERGEL és WADE által szintetizált O-(N,N-di-2-klór-propil-karbamoil)-szerin [2].

Az 1. ábrán ismertetjük az e sorozatban elkészült vegyületek képletét és néhány, összehasonlításra alkalmas állatkísérleti eredményt mutatunk be a tumorgátló hatásra vonatkozóan.*

Az itt felvázolt vegyületek előállítása a peptidkémia jól bevált és általánosan használt módszereivel történt, erre itt részleteiben nem kívánunk kitérni, csak a vizsgálatok főbb célkitűzéseit és a megfigyelhető összefüggéseket fogjuk ismertetni [4].

(1) A szerin-származékok csoportjában első problémaként azonos hordozóhoz kapcsolódó különböző alkilező csoportok befolyását vizsgáltuk a biológiai tulajdonságokkal kapcsolatban. E csoportok voltak: *a)* O-metán-szulfonil, *b)* klór; az OH-csoportok klórra történő kicserélésével lényegében β-klór-alanin származékok vizsgálatához jutottunk el; megjegyezzük, hogy egyes szerzők szerint rákos szövetekben a β-klór-alanin bomlása klórionok leadásával fokozott mértékű [5]; *c)* a latens aktivitás elvére épült N-di-2-klór-etil-foszforsavamid szerkezet jelentette a harmadik variánst, amely az Endoxan aktív komponense; e csoport kombinálása a szerin alapvegyülettel egyúttal foszfoszerin-féleségek vizsgálatát is jelenti.

Megállapítható volt, hogy azonos peptid-hordozóhoz kapcsolt különböző alkilező csoportok esetében a vegyület biológiai tulajdonságai változnak. A vizsgált alkilező csoportok közül szerin-hordozóval kombinálva csak a latens aktivitású foszfamid-mustár szerkezet mutat jelentős tumorgátló hatást.

(2) A konfiguráció befolyása, illetve jelentősége volt a második vizsgált

* Az itt ismertetett állatkísérleteket DR. SZENDE BÉLA és DR. NÉMETH KLÁRA végezte el DR. BALÓ JÓZSEF egyetemi tanár vezetésével az Orvostudományi Egyetem 1. sz. Kórbonctani és Kísérleti Rákkutató Intézetében [3].

szempont. Az állatkísérletek eredménye arra utal, hogy általában az L-módosulatok előnyösebb biológiai tulajdonságúak, az itt ismertetett vegyületcsoporton belül azonban a jelenleg rendelkezésre álló állatkísérletek alapján teljesen egyértelmű összefüggést nem sikerült megállapítani.

Képlet	Yoshida sarcoma	Guerin tumor	S_{37} egér sarcoma	Dózis mg/tskg
$H_2N-CH(CH_2Cl)-CO-NH-CH(CH_2Cl)-COOH$	0%		0%	100 300
$H-[HN-CH(CH_2Cl)-CO]_n-OH$ a = DL— b = L— c = D—	44%		a. 35% b. 35% c. 32%	a. 500 b. 500 c. 500
$Ser(OSO_2CH_3)-Ser(OSO_2CH_3)$	0%			500
$[Ser(OSO_2CH_3)]_n-H_2O$	26%		38%	500
$M-P(=O)(O)(HN)-CH(CH)(COOH)$ a = DL — b = L — c = D —	75% 93% 99%			80 80 80
$[M-P(=O)(O)(O)-Ser(Ser)]HCl$ a = DL — b = L — c = D —	100%			80
$[-Ser(O)-Ser(O)-P(=O)(M)-O-]_n-H_2O$ a = DL — b = L — c = D —	98%	95%		100
$M = -N(CH_2CH_2Cl)(CH_2CH_2Cl)$				

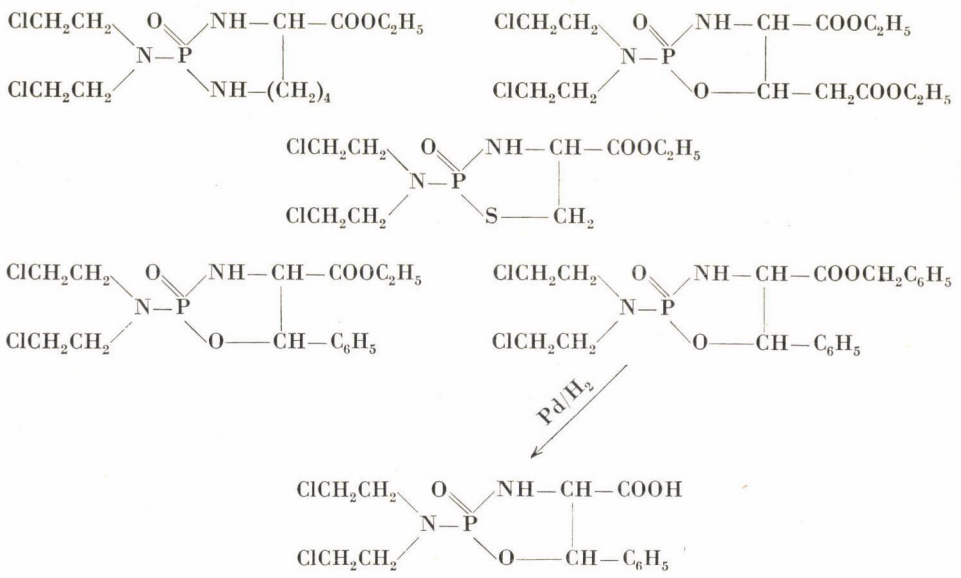
1. ábra

(3) A peptidlánc-hosszúság szerepe különös tekintettel a polipeptid, tehát makro-molekuláris hordozóra, volt a harmadik szempont, amely érdeklődésünket felkeltette.

Határozottan egyértelmű összefüggés volt felismerhető a peptidlánc hosszúsága és a tumorgátló hatás között. Az analóg felépítésű di- és polipeptidek összehasonlításából kitűnik, hogy olyan esetben, amikor a dipeptidszárma-

zék teljesen hatástalan, az ugyanolyan citoaktív csoportot tartalmazó polipeptid mindenkor tumorgátló hatást mutat. A polipeptidszármazékok toxicitása minden esetben csekélyebb, terápiás indexe kedvezőbb, mint a megfelelő dipeptidé.

E vegyületcsoporthoz kiegészítésképpen még néhány [6] modellvegyület készült, amennyiben a leghatásosabb kombinációnak bizonyult latens aktivitá-



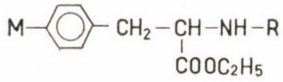
2. ábra

sú foszfamid-mustár szerkezetet egyéb, a 2. ábrán látható bifunkcionális aminosavakhoz kapcsoltuk. A Chester Beatty Research Institute-ban lefolytatott állatkísérletek alapján — amelyeket itt nem kívánunk részletesen ismertetni, csak eredményüket fogjuk összegezni — az alábbi összefüggéseket sikerült megállapítani.

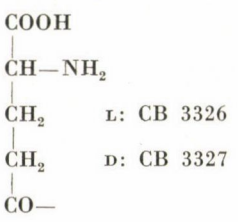
1. A gyűrűbe kapcsolt aminosav mineműsége a biológiai tulajdonságokat erősen befolyásolja és azonos hatócsoport esetében is jelentős különbségeket eredményezhet. Az itt ismertetett vegyületek közül a β-hidroxi-glutaminsav-származék esetében figyeltük meg a legjelentősebb tumorgátló hatást, ez a származék ugyanis a nehezen befolyásolható ADJ/PC5 plazmasejt tumor növekedését is 96%-ban gátolta.

2. A β-fenil-szerin-származékok esetében elkészült mind a treo-, mind az eritro-módosulat. A kettő között — a konfiguráció befolyásoló szerepét igazolva — jelentős különbség volt, éspedig az eritro-módosulat bizonyult hatásosabbnak; terápiás indexe kétszerese, toxicitása éppen fele, mint a megfelelő treo-

módosulaté. A vegyület toxicitása és tumorgátló hatása szempontjából az is különbséget jelentett továbbá, hogy a karboxilcsoport észteresítve volt-e, vagy mint szabad karboxil volt jelen. A szabad karboxilcsoportot tartalmazó, tehát nem észteresített származék hatás-spektruma szélesebb, többféle tumor növekedését gátolja, mint a megfelelő észterszármazék.



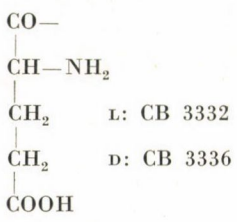
R: a) *γ-glutamil-*



L: CB 3326

D: CB 3327

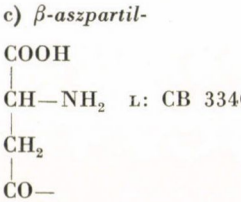
b) *α-glutamil-*



L: CB 3332

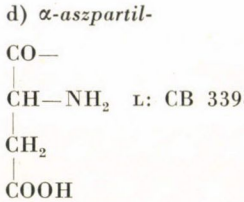
D: CB 3336

c) *β-aszpartil-*



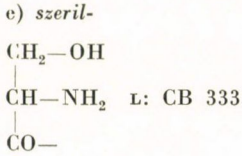
L: CB 3340

d) *α-aszpartil-*



L: CB 3398

e) *szeril-*



L: CB 3335

3. ábra

A kísérletsorozat második vegyületcsoportjával 1963-ban, angliai tanulmányutam során a Chester Beatty Research Institute-ban kezdtem foglalkozni. E vegyületcsoportban Melphalan, azaz p-(N,N-di-2-klór-etilamino)-L-fenilalanin-peptidek előállítására került sor [7].

1. Az első vizsgált összefüggés volt, hogy ha a molekulaszerkezeten belül a Melphalan tag, tehát az alkilező rész állandó és a hozzá peptidkötésben kapcsolódó N-terminális aminosav képviseli a változót, ennek befolyásoló szerepe hogyan nyilvánul meg a biológiai hatással kapcsolatban.

A 3. ábrán bemutatott peptidek felépítése lényegében azonos úton történt Melphalan-etilészterből és N-karbobenziloxi-aminosavakból. Dikarbonsavak

esetében a megfelelő monobenzilészter-származék került felhasználásra. A peptidkötés kialakítására a karbodiimid- és vegyesanhidrid-módszert váltakozva alkalmaztam. Az N-karbobenziloxi- és benzilészter-védőcsoportok eltávolítását hidrogenolízissel oldottuk meg egy ekvivalens sósav jelenlétében absz. oldószerben és a végtermékként képződő dipeptideket vízoldékony hidrokloridjuk alakjában izoláltuk. A hatástani kiértékelés azt mutatta, hogy a Melphalanhoz peptidkötésben kapcsolódó aminosav egyedi jellegének mint hordozónak határozottan befolyásoló szerepe van a peptidszármazék biológiai tulajdonságainak alakulására. Az előállított dipeptidek közül a legtöbbet ígérő származéknak látszik az α-L-glutamil-Melphalan-etilészter, amelynek terápiás indexe kedvezőbb, mint a Melphalané.

2. Az optikai konfiguráció befolyásoló szerepe szembetűnő Melphalan-peptidek esetében. D-terminális aminosavval kapcsolt Melphalan toxicitása ugyan kisebb, mint a megfelelő L-aminosav behelyettesítése esetén, de a tumorgátló hatás is lényegesen csekélyebb mértékű. Különösen pregnánsan jelentkezik ez a különbség az α-L-glutamil- és α-D-glutamil-Melphalan-dipeptid vegyületpár esetében, ahogyan ez az eredeti állatkísérleti jegyzőkönyvek másolatából látható (4. és 5. ábra).

3. A peptidlánc hosszúságának befolyásoló szerepére vonatkozóan elsősorban a glutamillánc hosszabbítását kíséreltük meg. Sor került olyan tripeptid előállítására, amelyben a Melphalan egység α-L-glutamil-α-L-glutamil-dipeptidhez kapcsolódik, továbbá poliglutaminsav hordozó vizsgálatára (6. ábra).

Melphalan kapcsolása poliglutaminsav hordozóval legegyszerűbben az L-glutaminsav-γ-benzilészter-N-karboxi-anhidrid Melphalan-etilészterrel iniciált polimerizálásával oldható meg. Az ilymódon előállított polimer termék γ-benzil-észter-csoportjainak bróm-hidrogén – dioxános kezeléssel történő eltávolítása a poli-α-L-glutamil-Melphalan-etilésztert eredményezte. Melphalan jelenléte a polimer termékben infravörös és ultraibolya színképelemzéssel bizonyítható.Az utóbbi egyúttal a Melphalan-tartalom kvantitatív meghatározására is alkalmas.

A glutamillánc hosszabbítás szerepére vonatkozóan egy újabb glutamil-egység beépítése még nem jelentkezik a biológiai tulajdonságok nagyságrendi megváltozásában. Ezzel szemben polipeptidlánc beépülése a molekulába ugrásszerű változást jelent, elsősorban a toxicitás nagymérvű csökkenésében.

Makromolekuláris, elsősorban fehérje jellegű hordozó szerkezet alkalmazásának problémáját BERGEL és munkatársai [8] vetették fel először egy Louvainben 1960-ban megtartott kongresszuson és albumin esetében néhány előkísérletről számoltak be. Latens aktivitású szerkezeteket, éspedig N-di-2-klór-propil-karbamoil-glikolsavat és N-di-2-klór-etil-amido-foszforsavat kapcsoltak albuminhoz. Az ilymódon módosított albuminféleségek a vizsgált dózisban nem mutattak tumorgátló hatást. Mivel mind a poli-szerin, mind a poliglutaminsav-sorban az általunk előállított modellvegyületek biológiai vizsgálata bizo-

QUANTITATIVE WALKER TUMOUR INHIBITION AND TOXICITY TEST

CB. 3336 Name: ... D-α-GLUTAMYL-MELPHALAN ETHYL ESTER.HCl Solvent WATER..
Date of implant: 27.11.63.. Date of 1st Injection: .28.11.63.. No. of Injections: ..1.....
Date Killed: .6.12.63...

Control Untreated	Dose 5 mg/Kg.		Dose 10 mg/Kg.		Dose 20 mg/Kg.		Dose 40 mg/Kg.		Dose 80 mg/Kg.		Dose 160 mg/Kg.	
	Tumour Weight	Body Weight Change	Tumour Weight	Body Weight Change	Tumour Weight	Body Weight Change	Tumour Weight	Body Weight Change	Tumour Weight	Body Weight Change	Tumour Weight	Body Weight Change
48	gms	gms	gms	gms	gms	gms	gms	gms	gms	gms	gms	gms
40	44	+14	30	+51	31	+37	31	+55	14	+46	Died —	30/11/63
38	38	+38	20	+53	29	+34	14	+35	8	+32	Died —	30/11/63
38	29	+9	9	+53	21	+92	6	+77	7	+38	Died —	1·12·63
21												
17												
Average body weight change	C/T = 0·9		C/T = 1·7		C/T = 1·3		C/T = 2		C/T = 3			

4. ábra

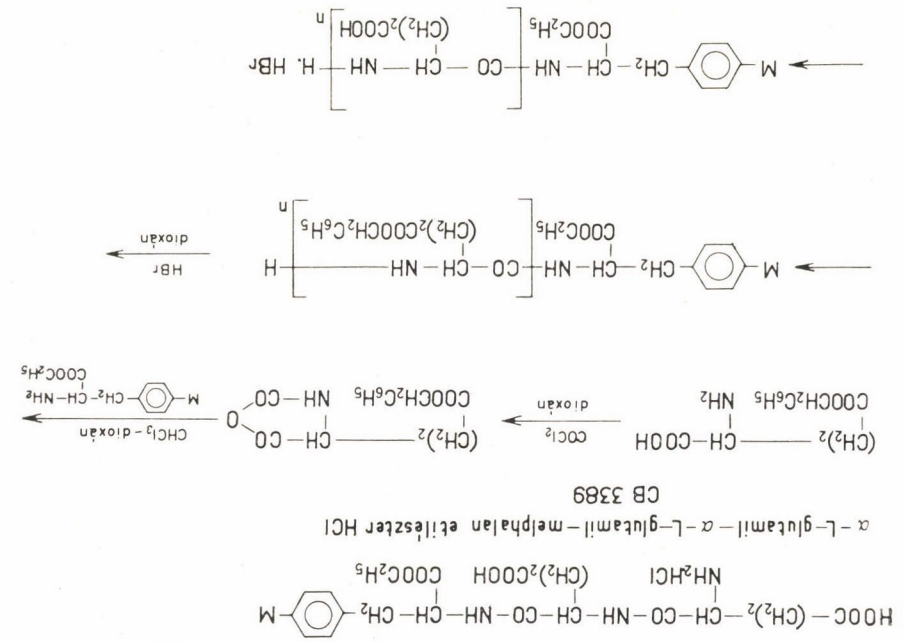
QUANTITATIVE WALKER TUMOUR INHIBITION AND TOXICITY TEST

CB. 3332 Name: L-α-Glutamyl Melphalan Ethyl Ester HCl Solvent Water
Date of implant: 30.10.63 Date of 1st Injection: 31.10.63 No. of Injections: ..1.....
Date Killed: 8.11.63.

Control Untreated	Dose 1mg/Kg		Dose 2mg/Kg		Dose 4mg/Kg		Dose 8mg/Kg		Dose 16mg/Kg		Dose 32mg/Kg	
	Tumour Weight	Body Weight Change	Tumour Weight	Body Weight Change	Tumour Weight	Body Weight Change	Tumour Weight	Body Weight Change	Tumour Weight	Body Weight Change	Tumour Weight	Body Weight Change
46	gms	gms	gms	gms	gms	gms	gms	gms	gms	gms	gms	gms
26	0	+64	0	+92	0	+68	0	+41	0	+4	0	−97
40	0	+60	0	+70	0	+70	0	+38	0	+28	Died	4/11/63
31	0	+71	0	+62	0	+75	0	+51	0	+66	Died	4/11/63
42												
39												
Average body weight change	C/T = ∞		C/T = ∞		C/T = ∞		C/T = ∞		C/T = ∞		C/T = ∞	

5. ábra

nyító erejűnek látszott, a makromolekuláris hordozó feltételezett, de mindezideig kísérleti tényekkel alá nem támasztott jelentős — és a biológiai tulajdonságokat igen előnyösen befolyásoló — szerepére vonatkozóan, célszerűnek látszott ennek a problémának további alaposabb vizsgálata. Éppen ezért 1965-ben angliai tanulmányutam kutatási tematikájának egyik központi kérdéséül választottuk polipeptid-, illetve fehérje-jellegű makromolekulák alkalmazási

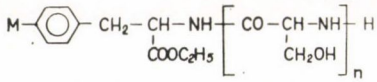


6. ábra

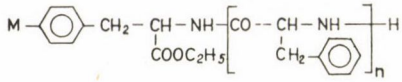
lehetőségének vizsgálatát citotoxikus csoportok hordozójaként. A poliglutamil-Melphalan-észter előállítása esetében alkalmazott eljárás kiterjeszthető volt egyéb polipeptidil-Melphalan származékok előállítására is. Trifunkciós aminosavak esetén a benzil-, illetve karbobenzoxi-védőcsoportokat használtuk fel, amelyek eltávolítása HBr/dioxános kezeléssel történt.

A sorozat folytatásaként (7. ábra) elkészült a poli-L-leucil; poli-L-fenilalanil-; poli-DL-szeril-Melphalan-etilészter [9].

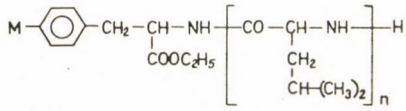
Mivel a poli-DL-szeril-származék tumorgátló hatása és biológiai tulajdonságai (8. ábra) nagyságrendileg kb. megegyeznek a poliglutamil-származékéval, felvetődött egy olyan kopolimer hordozó vizsgálatának szükségessége, mely a két aminosav kombinációját alkalmazza. E célból a kopoli-DL-szeril-α-L-glutamil-Melphalan-etilészter (CB 40525) előállítására került sor a csak egy aminosavból felépített hordozó esetében kidolgozott kémiai eljárás alkalmazásával.



(Poli-DL-szeril)-melphalan etilészter

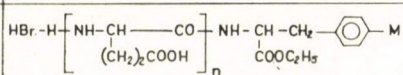
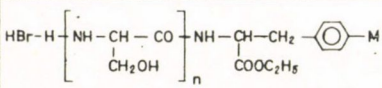
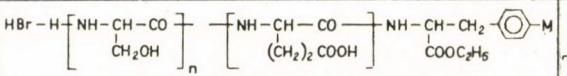


(Poli-L-fenilalanil)-melphalan etilészter



(Poli-L-leucil)-melphalan-etilészter

7. ábra

Szám	Név	Molsúly	Walker 256		ADJ/PC6	
			LD_{50} mg/kg	T.I.	LD_{50} mg/kg	T.I.
CB 3351	 (Poli-α-L-glutamil)-melphalan-etilészter	5000	1000	10		
CB 40443	Poly-α-L-glutaminsav	5000-6000	1000 mg/kg nem toxikus, nincs tumorgátló hatás			
CB 40464	 (Poli-DL-szeril)-melphalan-etilészter	~ 3000	1000	10		
CB 40465	Poli-DL-szerin	~ 5000	1000 mg/kg nem toxikus, nincs tumorgátló hatás			
CB 40525	 (Kopoli-DL-szeril-α-L-glutamil)-melphalan-etilészter	~ 4500	1200	20	1600	27
CB 3463	Kopoli-DL-szeril-α-L-glutaminsav	~ 5000	1200 mg/kg nem toxikus nincs tumorgátló hatás			

8. ábra

Miután az állatkísérletek során bizonyítást nyert, hogy a hordozó-részben a két aminosav kombinációját tartalmazó CB 40525 hatásosabb tumorgátló szer, mint a csak egyféle aminosavból felépített peptidláncot tartalmazó CB 3351 és CB 40464, ugyanakkor terápiás indexe is kedvezőbb és szélesebb a hatásskála, azaz több kísérleti tumor esetében mutatkozik kedvező hatás, így a továbbiakban e vegyülethez kapcsolódó variánsok elkészítését találtuk szükségesnek, a hordozórész szerepének tisztázása céljából.

(a) A vivőanyagként szereplő kopoli-DL-szeril-α-L-glutaminsav készült el elsősorban. Bizonyítást nyert, hogy a várakozásnak megfelelően e vegyület tumorgátló hatása elhanyagolható mértékű.

(b) Ugyancsak nem mutatott említésre méltó tumorgátló hatást a nitrogénmustár mentes variáns, a kopoli-DL-szeril-α-L-glutamil-fenilalanin-etil-észter (9. ábra).

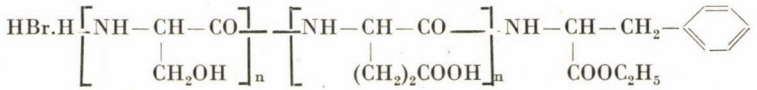
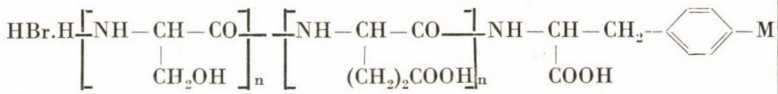
(c) A konfiguráció befolyásoló szerepének vizsgálata céljából előállítottuk a kopoli-L-szeril-α-L-glutamil- (CB 3461) és a kopoli-D-szeril-α-D-glutamil-Melphalan-etilésztert. Az állatkísérletek tanúsága szerint az L—L-módosulat hatásosabb. Ez összhangban áll a konfiguráció befolyásoló szerepére vonatkozó előző vizsgálatainkkal.

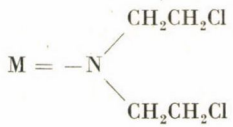
(d) Miután számos kísérleti tumor esetében a Melphalan hatásosabbnak bizonyult, mint etilésztere, így célszerűnek látszott a kopoli-DL-szeril-α-L-glutamil-Melphalan előállítása és vizsgálata is. Ebben az esetben a kopolimerképződés iniciálása az erre a célra első ízben előállított Melphalan-benzilészterrel történt; a benzilésztercsoport lehasítását a végtermékről katalitikus hidrogénezéssel sikerült megvalósítani.

(e) Sor került a kopoli-α-L-glutamil-L-tirozil-Melphalan-etilészter esetében egy másik kopolimer hordozó kipróbálására is (10. ábra). A választás azért esett erre a kombinációra, mert a hordozó, azaz a kopoli-α-L-glutamil-L-tirozin antigén sajátságait több kutatócsoport vizsgálta és jelentősnek találta [10].

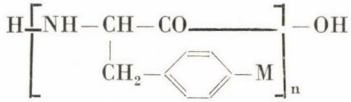
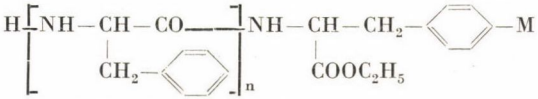
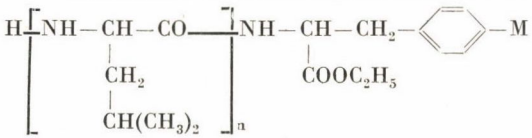
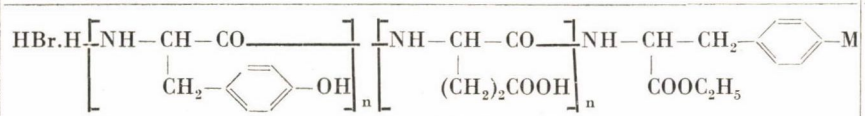
(f) Végül a sorozat kiegészítő tagjaként a poli-Melphalan előállítása került megvalósításra a megfelelő N-karboxianhidrid (Leuchs-anhidrid) polimerizálásával.

Összegezve az ide vonatkozó állatkísérleteket, megállapítható, hogy polipeptidek alkalmazása citotoxikus csoportok hordozójaként lehetőséget nyújt nagyobb szelektivitású és általában jobb biológiai tulajdonságú módosulatok előállítására. Különösen alkalmasnak látszanak a különböző aminosavak kombinációját tartalmazó kopolimerek, mint pl. az eddig vizsgált kopoli-szeril-α-glutamil és kopoli-α-glutamil-tirozil kombináció. Felderítésre vár azonban még az a kérdés, hogy nagyobb számú aminosavvariáns kombinációjával a hordozóban tovább növelhetők-e az előnyös tulajdonságok. Igazoltnak tekinthető az a tény, hogy makromolekuláris hordozó alkalmazása nem egyszerűsíthető arra az egyszerű biológiai folyamatra, hogy a citotoxikus csoportot kevésbé toxikus formában juttatjuk be a szervezetbe és ott egyszerűen a hatóanyag hidrolitos

Szám	Név	Mólsúly	Walker 256		ADJ/PC6A	
			LD_{50} mg/kg	T.I.	LD_{50} mg/kg	T.I.
CB 40525	(Kopoli-DL-szeril-α-L-glutamil)-melphalan-etilészter	~4500	1200	20	1600	27
CB 3464	 (Kopoli-DL-szeril-α-L-glutamil)-fenilalanin-etilészter	~2000–2500			2000	Tumor-gátló hatás nincs
CB 3461	(Kopoli-L-szeril-α-L-glutamil)-melphalan-etilészter	4100			1200	25
CB 3462	(Kopoli-D-szeril-α-D-glutamil)-melphalan-etilészter	4000			900	9
CB 3465	 (Kopoli-DL-szeril-α-L-glutamil)-melphalan	~2600–3000			1600	20



9. ábra

Szám	Név	Mólsúly	Walker 256		ADJ/PC6A	
			LD_{50} mg/kg	T.I.	LD_{50} mg/kg	T.I.
CB 40524	 Polimelphalan	5000—8000			600	20
CB 40463	 (Poli-L-fenilalanil)-melphalan-etilészter		1200	Nincs tumorgátló hatás		
CB 40462	 (Poli-L-leucil)-melphalan-etilészter		>1600	Nincs tumorgátló hatás		
CB 3460	 (Kopoli-L-tirozil-α-L-glutamil)-melphalan-etilészter	~5600	2000	18	2200	35
CB 3479	Kopoli-L-tirozil-α-L-glutaminsav	6000—8000	2000 mg/kg nem toxikus. Tumorgátló hatás nincs			

10. ábra

lehasadása révén következik be a tumorgátló hatás. A különböző poliaminosav-hordozók alkalmazása esetén jelentős hatáskülönbség mutatkozik — például a polileucil- és polifenilalanil-Melphalan-etilészter majdnem teljesen hatástalannak bizonyult — és ez arra utal, hogy az oldékonyság, felszívódás, valamint az anyagcserefolyamatokban való részvétel, illetve enzimreakciók alakulása sem hagyható figyelmen kívül a citotoxikus csoportokat hordozó polipeptidek élő szervezetben kialakuló hatásmechanizmusával kapcsolatban. Természetesen részletesebb információt a hatásmechanizmusra vonatkozóan csak izotóppal jelzett vegyületek felhasználása esetén lehetne nyerni.

A kísérletek e sorozatával kapcsolatban még meg kívánjuk jegyezni, hogy a CB 40525. sz. vegyület klinikai kipróbálásra van tervbevéve, és e célból a vérképző rendszerre és egyes szervekre gyakorolt esetleges kedvezőtlen mellékhatások felderítésére nagyarányú állatkísérletek kezdődtek meg. A klinikai kipróbálás különösen azért lenne jelentős, mert ilyen jellegű polipeptidhordozóra épült citotoxikus vegyületek emberi szervezetben egyelőre még nem kerültek soha kipróbálásra, csak állatkísérletek eredménye ismeretes.

Szintetikus polipeptideken kívül sor került natív fehérjehordozó kipróbálására is. Több kutatócsoportnak [11] sikerült izotóppal jelzett fibrinogén felhasználásával bebizonyítania, hogy rákos szövetekben a fibrin nagyobb mértékben halmozódik fel, mint normális szövetekben. Japán kutatók újabb vizsgálatai szerint a fibrin 10-szer nagyobb mértékben akkumulálódik tumorokban, mint más fehérjék [12]. E meggondolások alapján valószínűnek látszott, hogy citotoxikus csoportoknak fibrinogénhez mint hordozóhoz való kapcsolásával nagyobb szelektivitás érhető el.

A következő citotoxikus csoportok, illetve vegyületek kapcsolása került megvalósításra (11. ábra):

a) O-(N,N-di-2-klór-propil)-karbamoil-glikolsav kapcsolása fibrinogénnel a vegyesanhidrid-módszer szerint (CB 3490). Ebben az esetben a módosítható csoportoknak kb. 50%-a lépett ténylegesen reakcióba.

b) p-(N,N-di-2-klór-etil-amino)-anilin diazotálásával nyerhető diazóniumsó kapcsolása fibrinogénnel (CB 3497). Proteinek diazóniumsókkal történő módosításával már régen foglalkoztak, pl. VICKERS 1963-ban diazotált szulfanilsavat [13] kapcsolt szérum-fehérjékhez. Megemlítjük még, hogy a p-fenilén-diamin nitrogénmustár-származékának diazotálását — más reakcióval kapcsolatban — TSOU és SU írták le 1963-ban [14].

c) Az utóbbi két évben több olyan közlemény jelent meg, amely a fehérjék módosítását vízben oldódó karbodiimid felhasználásával oldja meg. Pl. PERMUTT és munkatársai lizin-vazopresszint kapcsoltak e módszerrel albuminhoz [15], GOODFRIEND és munkatársai pedig angiotenzint [16] ugyancsak albuminhoz. Ezekre az irodalmi adatokra támaszkodva megkíséreltük vízben oldható karbodiimid segítségével a p-(N,N-di-2-klór-etil-amino)-anilin kapcsolását fibrinogén glutamil-γ-karboxil és aszparagil-β-karboxil csoportjaihoz. A végtermék

klórtartalma alapján a reakcióképes savanyú csoportok 3/4 része lépett ténylegesen reakcióba (CB 3494).

d) Fibrinogén kapcsolása di-2-klór-etil-amido-foszforsav-dikloriddal 8-as pH-értékű foszfát pufferben. A végtermék foszfortartalma alapján a módosítható csoportok 2/3-a lépett reakcióba (CB 3492). Megemlítjük, hogy az *a)* és *d)* módszert WADE és STOCK alkalmazta először albumin módosítására, és ennek analógiájára végeztük a jelen kísérleteket [8].

Szám	Szerkezeti elv	Analízis	ADJ/PC6A	
			LD_{50} mg/kg	T.I.
CB 3490	FIBRINOGÉN NH CH_2 O O $C-CH_2-OCOM$ O	Cl 4 %	>2000	Nincs jelentős tumorgátlás
CB 3497	FIBRINOGÉN OH N N M N N M	Cl 5,5%	2000	> 20
CB 3494	FIBRINOGÉN C=O NH M	Cl 4,1%	1800	20
CB 3492	FIBRINOGÉN NH CH_2 O O P M O	P 2,85% Cl 14,68 %	2000	10

11. ábra

A fenti négy vegyülettípus közül csak az *a)* pontban említett nem bizonyult hatásosnak. A többi állatkísérletekben igen kifejezett tumorgátló hatást mutatott. Terápiás indexüket illetően a következő csökkenő sorrend állítható fel: b) >c) > d). A vizsgálatok egyelőre ADJ/PC6A plazmasejt tumoron történtek.

A fenti biztató eredmények következtében megkíséreltük fibrinogén egyéb jellegű módosítását is. SELA és munkatársai [17] megoldották alanin-N-karboxianhidrid segítségével albumin és immunoglobulin esetében e fehérjék lizin ε-aminocsoportjaihoz illeszkedő polialanin oldalláncok kapcsolását. A poli-DL-alanin oldalláncok jelenléte megváltoztatta a fehérjék fizikai tulajdonságait, elsősorban nagymértékben növelte oldékonyságukat. Azonos metodikával sikerült első ízben előállítani polialanilezett fibrinogént. A lizin

ε-aminocsoportok 70%-a lépett reakcióba, az oldalláncok hossza pedig 20—22 alaninegység az analitikai vizsgálatok alapján.

Maga a polialanilezett fibrinogén a vizsgált tumorféleség növekedését alig befolyásolja. A fibrinogén esetében említett típusok közül azonban a *c)* és *d)* reakció szerint (12. ábra) citotoxikus csoportokkal módosított alanilezett fibrinogén (CB 3496 ill. 3495) igen jelentős tumorgátló hatást mutatott. Az előkísérletek szerint például CB 3496, terápiás indexe legalább 30.

Szám	Szerkezeti elv	Analizis	ADJ/PC6A	
			LD_{50} mg/kg	T. I.
CB 3493	Poli-DI-Alanin — FIBRINOGÉN	Lizin-ε-aminocsoportok 70%-ához kapcsolódik 20-22 egységből álló alanin oldallánc	> 1600	Nincs tumorgátló hatás
CB 3495	Poli-DI-Alanin — FIBRINOGÉN; NH CH_2 O O P—M, O	P 1,8 % Cl 2,8 %	2000	20
CB 3496	Poli-DI-Alanin — FIBRINOGÉN; C=O NH—⬡—M	Cl 3,9 %	300	> 30

12. ábra

A fehérje hordozó szerepének tisztázására több ellenőrző kísérletet is végeztünk.

Egyelőre annyit leszögezhetünk, hogy a módosításhoz felhasznált N-mustár-származékok vagy azok egyszerű hidrolites származékai feltétlenül sokkal kevésbé hatásos tumorgátló szerek, mint az ugyanazokkal a csoportokkal módosított fibrinogén-, ill. alanilezett fibrinogén-származékok.

Összegezve a kísérleti eredményeket, azt szeretnénk újból kiemelni, hogy makromolekuláris, tehát polipeptid- és fehérje-hordozószerkezet kapcsolása alkilező csoportokkal — a hordozószerkezet megfelelő megválasztása esetén — feltétlenül előnyösen befolyásolja a vegyület tumorgátló képességét. Különösen fehérje-hordozó esetében látszik lehetőség egészen új és kedvező tulajdonságú módosulatok kidolgozására. A fehérje-hordozóval kapcsolatos kutatásokat

azonban még csak a közelmúltban kezdtük meg és még igen sok kísérleti adatra lesz szükség, mielőtt tényleges összegezésre és végkövetkeztetések levonására sor kerülhet. Reméljük, az eddigi igen biztató előkísérletek nem fognak csalódáshoz vezetni, és talán gyógyászatilag is jól alkalmazható származékokhoz sikerül eljutnunk.

IRODALOM

1. Ehrlich, J., Anderson, L. E., Coffey, G. L., Hillegas, A. B., Knudsen, M. P., Koepsell, H. J., Kohberger, D. L., Oyaas, J. E.: Nature **173,** 72 (1954).
2. Bergel, F., Wade, R.: J. Chem. Soc. **1959,** 941.
3. Szende, B., Németh, K.: Naturwiss. **52,** 63 (1965).
4. Bruckner, V., Szekerke, M.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **34,** 93 (1962);
   Szekerke, M.: Nature **199,** 280 (1963);
   Szekerke, M., Császár, J., Bruckner, V.: Chem. Ind. **1964,** 1385;
   Szekerke, M.: Acta Chim. Sci. Hung. **41,** 337 (1965);
   Szekerke, M., Császár, J., Bruckner, V.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **46,** 380 (1965).
5. Riggs, T. R., Coyne, B. A., Christensen, H. N.: J. Biol. Chem. **209,** 395 (1954).
6. Szekerke, M., Kajtár, M. T., Bruckner, V.: Acta Chim. Hung. **47,** 231 (1966).
7. Szekerke, M., Wade, R., Bergel, F.: J. Chem. Soc. **1965,** 1907.
8. Bergel, F., Stock, J. A., Wade, R.: Biological Approaches to Cancer Chemotherapy (Acad. Press, London, 1961). 125. oldal.
9. Szekerke, M., Wade, R., Bergel, F.: Acta Chim. Hung. **44,** 159 (1965).
10. Fuchs, S., Sela, M.: Biochem. J. **87,** 70 (1962).
11. Isliker, H., Cerottini, J. C., Jaton, J. C., Magnenat, G.: Chemotherapy of Cancer, (Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, 1964). 278. oldal
12. Yamamura, Yuichi, Tsubura, Eiro, Ogura, Takeshi, Minuna, Yoshihiro: Abstracts of the 9th Int. Cancer Congress, 1966, Tokyo.
13. Eagle, H., Vickers, P.: J. Biol. Chem. **114,** 193 (1936).
14. Tsou, K. G., Su, H. C. F.: J. Med. Chem. **6,** 693 (1963).
15. Permutt, M. A., Parker, C. W., Ütiger, R. D.: Endocrinology **78,** 809 (1966).
16. Goodfriend, T., Levine, L., Fasman, G.: Science **144,** 1344 (1964).
17. Fuchs, S., Sela, M.: J. Biol. Chem. **240,** 3588 (1965).

γ-POLIGLUTAMINSAV KONFORMÁCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA AZ OPTIKAI ROTÁCIÓS DISZPERZIÓ MÓDSZERÉVEL*

KAJTÁR MÁRTON

(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke, Budapest)

Az anthrax bacillusból izolált [1] természetes γ-poli-D-glutaminsav primer struktúrája jellegzetesen különbözik a fehérjék és a szintetikus α-poliaminosavak szerkezetétől, amennyiben peptidlánca kizárlóag γ-kötésű glutaminsavrészekből épül fel [2]. Várható, hogy a peptidlánc felépítésében mutatkozó különleges sajátság a polimermolekula szekunder struktúrájában, vagyis konformációjában is megnyilvánul. Éppen ezért felvetődik a kérdés, hogy vajon alkalmas körülmények között a γ-poliglutaminsav molekulái is rendelkeznek-e az α-poliaminosavak és a fehérjék α-helix vagy β-konformációjához [3] hasonló vagy esetleg ezektől lényegesen eltérő valamilyen rendezett szekunder struktúrával, vagy a molekulák minden esetben csak rendezetlen gombolyagot alkotnak.

Az első alaposabb ilyen irányú vizsgálatokat EDELHOCH és BATEMAN [4] végezte 1957-ben. Az anthrax-polipeptid különböző pH-jú és sókoncentrációjú vizes oldatainak fénytörési sajátságait, valamint viszkozitását vizsgálva arra a megállapításra jutottak, hogy a makromolekula nem disszociált állapotban meglehetősen tömör rendezetlen gombolyag, amelyet rendezetlenül kialakult H-kötések merevítenek; ez a struktúra azonban a karboxilcsoportok disszociációjakor az elektrosztatikus töltések taszítása folytán fellazul, a molekula nagyobb térfogatúvá és hajlékonyabbá válik. Fő vonalaiban ugyanezekhez a megállapításokhoz vezettek azok az eredmények, amelyeket EDELHOCH és LIPPOLDT [5] 1960-ban az anthrax polipeptid különböző pH-jú oldataiban meghatározott optikai rotációs diszperzió elemzésekor kaptak.

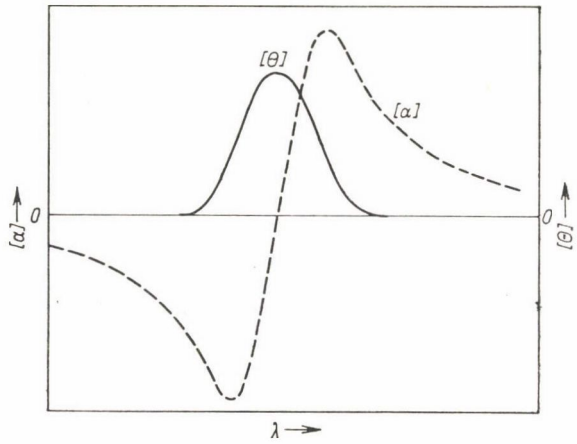
Az elmúlt évtizedben a fehérjék és α-poliaminosavak konformációjának tanulmányozására felhasznált igen sokféle fizikai kémiai módszer [3] között is kiemelkedő jelentőséghez jutott az optikai forgatóképesség diszperziójának vizsgálata [6, 7]. Mivel az itt ismertetendő vizsgálatok folyamán is ezt a módszert alkalmaztuk, célszerűnek látszik, hogy röviden összefoglaljuk az optikai rotációs diszperzió elméletének azokat az alapelveit, amelyek a kísérleti eredmények

* E tárgykörrel kapcsolatos előzetes közlemény: KAJTÁR, M., BRUCKNER, V.: The Optical Rotatory Dispersion of γ-Linked Oligo- and Polypeptides of Glutamic Acid, Tetrahedron Letters, No. 40. 4813 (1966).

értelmezéséhez nélkülözhetetlenek, valamint a konformáció és az optikai forgatóképesség diszperziójának összefüggésével kapcsolatban az α-poliaminosavak vizsgálata során elért legfontosabb eredményeket.

* * *

Az optikai aktivitás oka — mint ismeretes — a cirkuláris kettőstörés, vagyis az a jelenség, hogy az aszimmetrikusan felépített molekulákból álló anyagoknak a síkban polarizált fény két cirkulárisan polározott komponensére nézve nem azonos a törésmutatója. E különleges refrakciós sajátsággal együtt



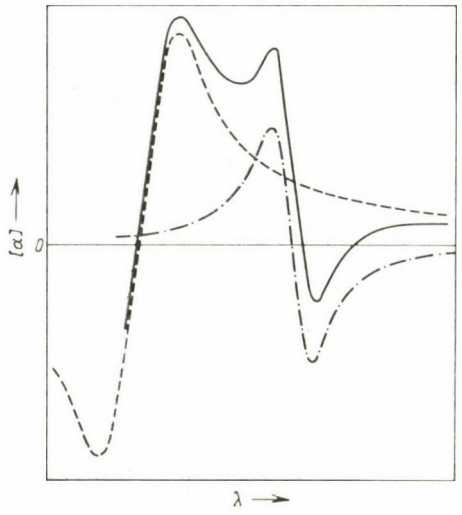
1. ábra. Az optikai forgatóképesség ([α]) és az ellipticitás ([Θ]) változása a hullámhosszal egy optikailag aktív elektronátmenet környezetében

mindig fellép egy különleges abszorpciós sajátság is, a cirkuláris dikroizmus, amely abból ered, hogy az optikailag aktív anyagnak a két cirkulárisan polározott fény-komponensre vonatkozó abszorpciós koefficiense nem azonos. A cirkuláris kettőstörés, vagyis optikai aktivitás és a cirkuláris dikroizmus egymással szorosan összefüggő jelenségek. KUHN, továbbá CONDON és EYRING, valamint MOSCOWITZ elméleti megfontolásai alapján [8, 9] mindkét jelenség arra vezethető vissza, hogy az aszimmetrikusan felépített molekulában lehetséges elektronátmenetek közül egyesek az aszimmetrikus elektronkörnyezet folytán mind elektromos, mind mágneses momentummal rendelkeznek. E két vektor skaláris szorzata az ún. forgatóerő, s ennek függvénye az abszorpciós koefficiensek különbségét megadó ellipticitás is [9].

Egyetlen optikailag aktív elektronátmenet hatására a forgatóképesség és az ellipticitás az 1. ábrán látható hullámhosszfüggést, vagyis diszperziót mutatja. A forgatóképesség diszperziójának az abszorpciós sáv környezetében mutatkozó különleges viselkedését Cotton-effektusnak nevezzük. Az 1. ábrán látható görbepárnak megfelelően a pozitív dikroizmushoz tartozó Cotton-effektust

pozitívnak nevezzük, a tükörképi görbe-pár negatív Cotton-effektust jelent. Pozitív Cotton-effektus következtében az anyag az abszorpciós sávtól távol eső, hosszabb hullámhosszú tartományban jobbra forgat, s jobbra-forgatása a hullámhossz csökkenésével nő.

Elméleti megfontolások alapján kimutatható [10], hogy minden molekulára nézve a teljes hullámhossz-tartományra összegezett rotációs erő zérus. Ezért minden molekulában legalább két ellentétes irányú rotációs erővel rendel-



2. ábra. Az optikai forgatóképesség komplex diszperziója (------- és ·-·-·-·- a két optikailag aktív elektronátmenethez tartozó egyszerű diszperzió — a valóban észlelt diszperzió-görbe)

kező optikailag aktív elektronátmenetnek kell lennie. Ha ennek a két vagy esetleg több elektronátmenetnek a hullámhossza távol esik egymástól, akkor a látható és a közeli ultraibolya tartományban a rotációt gyakorlatilag csak a legközelebb eső irányítja, ilyenkor a valóságban is a fenti elméleti görbéhez hasonló diszperziós görbét kapunk; ezt nevezzük *egyszerű* diszperziónak. Ha azonban a molekulában már a közeli ultraibolya tartományban két vagy több hasonló erősségű optikailag aktív elektronátmenet van, akkor a valódi diszperziós görbe az egyes átmenetekhez tartozó egyszerű görbék szuperpozíciójából adódik, a diszperzió *komplex*. Erre a 2. ábra mutat példát. Látható, hogy a valódi görbe *alakját* mindig a legközelebb fekvő optikailag aktív elektronátmenet Cotton-effektusa szabja meg, *elhelyezkedését* (előjelét) azonban — különösen valamennyi sávtól távoli tartományban — az egyes elektronátmenetek rotációs ereje determinálja. Előfordul tehát, hogy egy komplex görbe pozitív álőjellel indul (egy távoli, de erősen jobbra-forgató optikailag aktív elektronetmenet hatására), de a hullámhossz csökkenésével csökken a forgatóképesség,

s a görbe — közeledve egy negatív forgatású elektronátmenet hullámhosszához — negatív előjelűvé változik.

A rotációs diszperzió leírására vonatkozó első kvantitatív összefüggést DRUDE [11] adta meg a századfordulón megjelent optikai tankönyvében. Eszerint a forgatóképesség hullámhosszfüggése a következő egyenlettel írható le:

$$[\alpha]_\lambda = \sum_i \frac{K_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2}, \qquad (1)$$

ahol K_i és λ_i az egyes optikailag aktív elektronátmenetekre jellemző állandók (utóbbi a hullámhossz). A teljes forgatás az egyes elektronátmenetekhez tartozó tagok összegezéséből adódik.

Bár DRUDE egyenletének levezetésekor ma már nem helytálló klasszikus elektrodinamikai elképzelésekből indult ki, az összefüggés mégis helyesnek bizonyult. Kvantummechanikai alapon először ROSENFELD [12] jutott ugyanilyen alakú összefüggéshez, amennyiben a molekuláris forgatást a következőképpen írta le:

$$[M]_\lambda = \frac{n^2 + 2}{3} \sum_i \frac{A_i \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}. \qquad (2)$$

Az A_i megfelelő univerzális állandókat tartalmazó faktoron keresztül egyenesen arányos a λ_i hullámhosszhoz tartozó optikailag aktív elektronátmenet forgató erejével.* (Az oldószer törésmutatóját tartalmazó ún. Lorentz-faktor, $(n^2 + 2)/3$, a forgatóképességnek vákuumra való korrekcióját szolgálja.) A Drude-egyenlet egyes tagjai a megfelelő abszorpciós sáv közvetlen közelében (ahol $\lambda \simeq \lambda_i$) elvesztik értelmüket, mert végtelenné válnak. A sávoktól kellő távolságban azonban jó közelítéssel írják le a diszperziót.

Olyan esetekben, amikor a diszperziót gyakorlatilag egyetlen elektronátmenet irányítja, az egytagú Drude-egyenlet is jól leírja a diszperziós görbét (természetesen az abszorpciós sáv közvetlen környezetétől eltekintve). Ilyenkor rendszerint a következő alakban szokták felírni:

$$[\alpha]_\lambda = \frac{a_c \lambda_c^2}{\lambda^2 - \lambda_c^2}. \qquad (3)$$

Komplex diszperzió esetén azonban a Drude-egyenlet két vagy több tagjának figyelembevétele szükséges [6].

* * *

Ezeknek az alapismereteknek áttekintése után foglaljuk össze röviden a fehérjék és α-poliaminosavak szekunder struktúrájának és rotációs diszperziós

* $A_i = \frac{96\,\pi\,N}{hc} R_i \sim 10^{42} R_i$ (ahol R_i az i-edik elektronátmenet forgatóereje)

sajátságainak összefüggésével kapcsolatos elvi jellegű megállapításokat (vö. [6, 7]). Régi tapasztalat, hogy a rendszerint gyengén balra forgató natív fehérjéknek a D-vonalon meghatározott forgatóképessége denaturálás következtében kereken 100°-kal negatívabbá válik. Nem sokkal azután, hogy PAULING és COREY [13] közölték a fehérjék és α-poliaminosavak helixstruktúrájára vonatkozó elképzeléseiket, s ezeket röntgendiffrakciós vizsgálatokkal igazolták is, CAROLYN COHEN [14] vetette fel azt a gondolatot, hogy a natív és a denaturált fehérjék forgatóképességében mutatkozó különbséget az okozza, hogy míg a denaturált fehérjék forgatóképessége csak az egyes aminosavak aszimmetriacentrumainak optikai aktivitásából ered, a helikális szerkezetű natív fehérjékben a hélix mint aszimmetrikus szerkezeti elem külön is hozzájárul a molekula forgatásához. A D-vonalon észlelt mintegy +100°-ot kitevő forgatóképességi differencia tehát a hélix forgatóképességét jelenti.

Az egyetlen hullámhosszon meghatározott forgatóképességeknél sokkal mélyebb betekintést nyújtanak a konformáció és a forgatóképesség összefüggéseibe a mérések szélesebb hullámhossz-tartományra való kiterjesztésével kapott rotációs diszperziós görbék. Ilyen jellegű méréseket először főleg DOTY és munkatársai végeztek [6, 15]. E vizsgálatokból kitűnt, hogy míg a rendezetlen szerkezetű α-poliglutaminsav vagy az α-poliglutaminsav-benzilészter egyszerű diszperziót mutat, a megfelelő helikális konformációjú molekulák rotációs diszperziója már jellegzetesen komplex. Eszerint tehát a hélix az optikai forgatóképesség komplex diszperziójával jellemezhető.

A helikális szerkezet okozta komplex rotációs diszperzió magyarázatára törekedve MOFFITT [16] 1956-ban abból indult ki, hogy a helikálisan elrendeződött CONH-csoportok egyetlen közös exciton-rendszert képeznek (vö. [6]). Minden egyes kromofór két $\pi \rightarrow \pi^*$ jellegű elektronátmenete két egymásra merőleges és egymástól néhány mμ-ra elkülönült komponensre hasad fel: egyik párhuzamos a hélix tengelyével, a másik arra merőleges. Ezek a komponensek közel azonos nagyságú és ellentétes előjelű forgatóerővel rendelkeznek, de nem olthatják ki egymást, mert nem azonos a hullámhosszuk. Egy-egy felhasadt sáv két komponensének forgatási hozzájárulását egy-egy kéttagú Drude-egyenlet írja le az abszorpciós sávtól távol eső hullámhossz-tartományban. Az így kapott, összesen négytagú Drude-egyenletet MOFFITT sorbafejtéssel olyan alakra hozta, amelyben csak egyetlen kritikus hullámhossz-érték (λ_0) szerepel. A sorbafejtés eredményének csak az első két tagját vette figyelembe, a többi tagok megfelelő feltételek teljesülése esetén elhanyagolhatók. Ezek a feltételek kb. 270 mμ-nál hosszabb hullámhossz-tartományban érvényesülnek, a Moffitt-egyenlet tehát csak eddig a határig alkalmazható. A Moffitt-egyenlet a következő alakú:*

* $[m']_\lambda$ a fehérjék átlagos gyöksúlyára (115-re) számított molekuláris forgatóképesség vákuumra redukált értéke, vagyis $[m']_\lambda = \frac{3}{n^2+2} \cdot 1{,}15\ [\alpha]_\lambda$.

$$[m']_\lambda = \frac{a_0 \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{b_0 \lambda_0^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \cdot \qquad (4)$$

Az egyenlet állandói az α-poliaminosavak jobb-csavarodású hélixére —MOFFITT első számításai [17] szerint — $\lambda_0 = 200$ mμ és $b_0 = -580°$. (Az a_0 állandó az oldószer és a vizsgált vegyület minőségétől függ.) YANG és DOTY [6, 15] vizsgálatai szerint az α-poliglutaminsav és az α-poliglutaminsav-benzilészter kísérletileg meghatározott rotációs görbéi meglepően jól igazolják MOFFITT számításait. Az állandókat kellett csupán kis mértékben módosítani, amennyiben a λ_0 állandó 212 mμ-nak, a b_0 pedig —630°-nak adódott.

A Moffitt-egyenlet levezetéséhez szükséges elméleti feltevések jogosultságát több oldalról is kritizálták [6, 15, 18]. Helytelennek bizonyult a MOFFITT által figyelembe vett két abszorpciós sáv helyzete is, az egyenlet azonban — az egyre növekvő kísérleti tapasztalatok tanúsága szerint — alkalmasnak bizonyult a kísérleti görbék leírására. Ilyen értelemben a Moffitt-egyenletet fenomenológikus egyenletnek tekintik, amelynek fizikai jelentése vitatott ugyan, a gyakorlatban mégis jól alkalmazható a hélix-tartalom kiszámítására abban az esetben, ha a vizsgált, α-peptidkötésű részletekből felépült molekula csak α-hélix és rendezetlen jellegű szakaszokból áll [18, 19]. A b_0 állandó értéke 100% hélix-tartalom esetén —630°, teljesen rendezetlen molekulákra pedig közel 0. Utóbbi esetben a Moffitt-egyenlet egy tagú Drude-egyenletbe megy át, amely — mint láttuk — a rendezetlen fehérjék egyszerű diszperzióját írja le. Az esetek nagy részében a kísérleti görbét leíró Moffitt-egyenlet b_0 állandójából számított hélix-tartalom megegyezett a más fizikai mérések (pl. röntgendiffrakció vagy infravörös spektroszkópia) útján számított hélix-tartalommal.

A Moffitt-egyenlet azonban csak a megadott állandókkal jelenti helikális α-polipeptidek rotációs diszperziójának speciális leírását, általános alakjában nem specifikusan a hélix-szerkezetre jellemző [6]. Az egyenlet levezetésénél alkalmazott feltételekből következik, ahogy ezt KAUZMANN [20] kimutatta, hogy azonos alakú egyenlethez vezet minden olyan komplex diszperzió leírása, amely a molekulában levő két azonos jellegű kromofór kölcsönhatása folytán jön létre. Ezek analóg felhasadása a megfelelő Drude-tagok analóg összegezését és átlagolását teszi lehetővé bizonyos hullámhossz-határon felül. Az említett átlagolások következménye, hogy a Moffitt-egyenlet λ_0 állandójának nincs közvetlen fizikai jelentése, ez ugyanis egyik optikailag aktív elektronátmenet hullámhosszának sem felel meg. Megjegyzendő még, hogy a λ_0 értékénél jóval nagyobb hullámhosszakon a Moffitt-egyenlet az egyszerű Drude-egyenletbe megy át, mert második tagja elenyészően kicsivé válik. (Ez a magyarázata annak, hogy a legtöbb komplex diszperzió a látható hullámhossz-tartományban még egyszerűnek adódik.)

BLOUT [21] és munkatársai 1961-től kezdődően a fehérjék és poliaminosavak rotációs diszperziójának vizsgálatát a távoli ultraibolya tartományra is

kiterjesztették, 185 mμ-ig, amikor már az amidcsoport legfontosabb optikailag aktív abszorpcióihoz tartozó Cotton-effektusokat is közvetlenül meg lehetett határozni. Ezeknek a Cotton-effektusoknak a figyelembevételével előbb YAMAOKA [22], majd SHECHTER és BLOUT [23] a fehérjék és α-poliaminosavak rotációs diszperzióját a Moffitt-egyenletnél pontosabban leíró kéttagú Drude-egyenleteket vezettek le, amelyekben $\lambda_1 = 193$ mμ és $\lambda_2 = 225$ mμ szerepelt jellegzetes állandóként. Ezekből az egyenletekből — megfelelő módszerrel — ugyancsak ki lehet számítani a hélix-tartalmat. A két hullámhosszérték ez esetben is esetleg több közel eső elektronátmenetet reprezentál, a megfelelő Drude-tagok A_1 és A_2 állandóiból adódó forgató erő tehát ugyancsak több elektronátmenet hatásának összegezését jelentheti.

1966-ban CARVER, SHECHTER és BLOUT [24] egy digitális számítógépre alkalmazott programot dolgoztak ki, amelynek segítségével lehetővé vált a 185 mμ-ig megmért, tehát az amidcsoport legfontosabb Cotton-effektusait magában foglaló rotációs görbe pontos analízise. Ennek eredményeként a kísérleti görbét sikerült felbontani a megfelelő optikailag aktív elektronátmenetek által létrehozott komponensekre.

E vizsgálatok szerint a helikális és a rendezetlen α-poliglutaminsav forgatóképességét a következő optikailag aktív elektronátmenetek irányítják:

a) *Helikális α-poli-*L*-glutaminsav* (víz, pH 4,7)

I	II	III
$\lambda_1 = 192$ mμ	$\lambda_2 = 206$ mμ	$\lambda_3 = 223$ mμ
$A_1 = +3700°$	$A_2 = -1300°$	$A_3 = -1600°$

b) *Rendezetlen α-poli-*L*-glutaminsav* (víz, pH 7)

I	II
$\lambda_1 = 197{,}5$ mμ	$\lambda_2 = 217$ mμ
$A_1 = -1280°$	$A_2 = +159°$

Az így meghatározott optikailag aktív elektronátmenetek hullámhosszára és forgatóerejére vonatkozó adatok összhangban vannak a HOLZWARTH és DOTY [25] által meghatározott cirkuláris dikroizmusból számítható adatokkal. Az egyes elektronátmenetek eredetét illetően még nem teljesen egységes az elméleti állásfoglalás, de az nagyon valószínű, hogy a 200 mμ alattiak $\pi \rightarrow \pi^*$, a 200 mμ felettiek $n \rightarrow \pi^*$ jellegűek, és hogy a csak α-helikális és rendezetlen szakaszokból felépített fehérjék és szintetikus α-poliaminosavak diszperzióját 185 mμ felett csak ezek az elektronátmenetek irányítják.

* * *

E bevezetés után térjünk vissza a γ-poliglutaminsav rotációs diszperziójának vizsgálatához. EDELHOCH és LIPPOLDT [5] csupán a látható hullámhossztartományban, 700—400 mμ-ig végeztek forgatásméréseket különböző pH-értékek mellett, s azt tapasztalták, hogy a nem disszociált γ-poli-D-glutaminsav

(pH 2,9) jobbra forgató, látszólag egyszerű diszperziós görbéjétől a nátrium-γ-poliglutamát (pH 7,2) balra forgató egyszerű diszperziós görbéjéig a pH változtatásával folyamatosan változik a görbék alakja és lefutása. E szerzők valamennyi görbét egy tagú Drude-egyenlettel írják le, de megjegyzik, hogy bizonyos pH-intervallumban a Drude-egyenletek λ_c állandóiként zérus, illetve imaginárius szám adódik. Kétségtelen, hogy a λ_c állandónak nincs pontos fizikai jelentése, az ilyen különleges értékek azonban okvetlenül azt jelzik, hogy a diszperzió komplex. Ezt azonban e szerzők nem vették figyelembe, s eredményeikből — egyéb vizsgálatok eredményeivel összevetve — a már említett következtetést vonták le, vagyis azt, hogy a γ-poliglutaminsav mind disszociált, mind disszociálatlan állapotában rendezetlen szerkezetű.

Az anthrax-polipeptid rotációs diszperziójának tanulmányozását RYDON [26] 1964-ben szélesebb hullámhossz-tartományra terjesztette ki, s a méréseket 250 mμ-ig végezte el. Azt észlelte, hogy lúgos oldatban — disszociált állapotban — a polipeptid balra forgat, és forgatóképessége egy tagú Drude-egyenlettel leírható, egyszerű diszperziót mutat ($\lambda_c = 222$ mμ; $a_c = -111°$). Ezzel szemben a disszociálatlan γ-poli-D-glutaminsav forgatóképessége vizes oldatban jellegzetesen komplex diszperziót jelez, amennyiben a D-vonal mellett jobbra-forgató polisav a hullámhossz csökkenésével egyre növekvő mértékben pozitív forgatóképességű lesz, 300 mμ táján az [α] értéke maximumot ér el, majd rohamosan lecsökken és — miután a diszperziós görbe 260 mμ tájékán átszelte az alapvonalat — negatívvá válik. A szabad polisav forgatóképességének ez a jellegzetesen komplex diszperziója már nem írható le egytagú Drude-egyenlettel, ezért RYDON a Moffitt-egyenletet alkalmazta, s a kísérletileg meghatározott forgatási értékekhez jól simuló számított diszperziós görbét kapott, amennyiben a Moffitt-egyenlet λ_0 állandóját — az α-poliaminosavak diszperziójának leírására használt 212 mμ helyett — 197 mμ-nak vette. Ebben az esetben a másik két diszperziós állandó $a_0 = +295°$ és $b_0 = -226°$ értéknek adódott. RYDON ezekből a tényekből — az α-poliglutaminsav esetében tapasztalt jelenségek értelmezésének [15] analógiájára — arra következtetett, hogy az anthrax-polipeptid (γ-poli-D-glutaminsav) molekulája disszociált állapotban rendezetlen gombolyag, nem disszociált állapotban azonban hélix-struktúrával rendelkezik. Az optikai forgatóképességnek és az egész rotációs diszperziónak a pH növelésének hatására bekövetkező megváltozását a γ-poliglutaminsav hélixének szétcsavarodásával, tehát konformáció-változással magyarázta. RYDON az EDELHOCH és LIPPOLDT által közölt adatokból kiszámította a hélix és a rendezetlen szerkezet arányát a pH függvényében, s azt találta, hogy a konformációváltozás pH-függvényét leíró görbe inflexiós pontja (pH $\sim$ 4) megegyezik a γ-poliglutaminsav disszociációs exponensével.

Molekula-modellek tanulmányozása alapján RYDON a γ-poli-D-glutaminsavra két lehetséges hélix-szerkezetet vezetett le, melyeket — a Pauling-féle α-hélixhez hasonlóan — a hélix tekervényeiben egymás fölé, illetve alá került

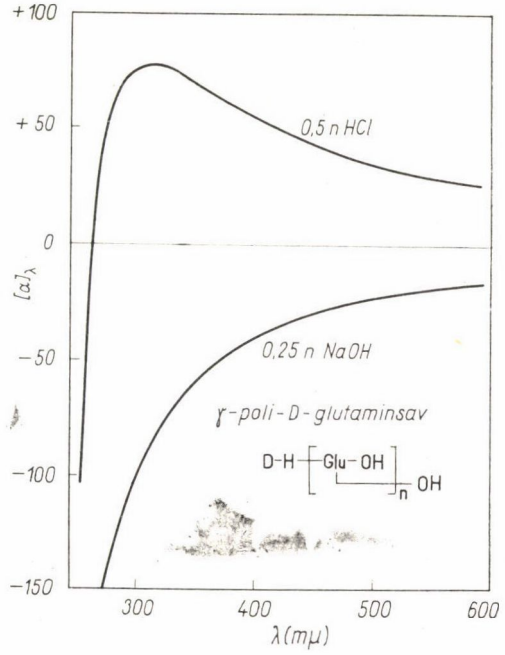
NH- és CO-csoportok között kialakult H-kötések tartanak össze. A hélix stabilizálásához nagymértékben hozzájárulnak az α-karboxilcsoportok közt kialakult H-hidak is. A polisav disszociációja elsősorban ezeknek az utóbbi kapcsolatoknak a felbomlása révén vezet a hélix széteséséhez. A modellek alapján a γ-poli-D-glutaminsav hélixe balcsavarodású. Ez első meggondolásra ellentétben áll az eredeti Moffitt-egyenletekből levonható következtetésekkel, amelyek szerint a b_0 állandó negatív értéke jobbcsavarodású hélixre utal. (E megállapítás helyessége az α-poliaminosavak esetében igazolható volt [7].) Ezt az ellentmondást RYDON azzal magyarázza, hogy az általa levezetett hélixben a karbonilcsoportoknak a hélix tengelyéhez viszonyított orientációja más, mint az α-hélix esetében, ezért a megfelelő elektronátmenetek MOFFITT feltételezése szerinti felhasadásából származó, a hélix-tengellyel párhuzamos és arra merőleges komponensek hullámhossza éppen ellentétes irányban tolódik el, mint az α-hélix megfelelő sávjai. Ezzel magyarázható, hogy a γ-poli-D-glutaminsav *balcsavarodású* hélixe a forgatást ugyanúgy pozitív irányba tolja el a rendezetlen molekula forgatásához képest, mint az α-poli-L-glutaminsav *jobbcsavarodású* hélixe.

Az a tény, hogy — e megmagyarázott ellentmondáson kívül — a Rydon-féle helikális molekula optikai rotációs diszperzióját leíró egyenlet valamennyi állandójának értéke eltér az eredeti Moffitt-féle értékektől, úgy látszik, nem igényel magyarázatot, hiszen — más *primer* struktúrájú molekuláról lévén szó — természetesnek veendő, hogy ennek diszperziós állandói is mások, mint az α-poliglutaminsavéi.

A γ-poliglutaminsav rotációs sajátságainak azonban van néhány olyan jellegzetessége, amely nem egyeztethető össze RYDON kétségtelenül igen tetszetős elképzelésével. RYDON a γ-poliglutaminsav rotációs diszperziójának irányításáért ugyanazokat a kromofórokat, nevezetesen az amidcsoportokat teszi felelőssé, mint MOFFITT az α-poliglutaminsav esetében, csupán ezek speciális felhasadásának különbségeire mutat rá. Ez esetben viszont a rendezetlen szekunder struktúrájú γ-poliglutaminsavnak, amelyben e sávok felhasadására nem kerül sor, az ugyancsak rendezetlen α-poliglutaminsavnál tapasztalt diszperziós sajátságokkal kellene rendelkeznie. Ez azonban korántsincs így, mert bármennyire közeli is az analógia az α-poliglutaminsav vagy annak benzilésztere és a γ-poliglutaminsav rotációs görbéi között, az előbbiek az L-*antipódokra*, az utóbbiak pedig a D-*antipódokra* vonatkoznak. Vagyis disszociált állapotban a γ-D-poliglutaminsav ugyanúgy balra forgat és ugyanúgy negatív Cotton-görbe szerint halad a diszperziója, mint az α-L-poliglutaminsavé. Ezt a tényt RYDON — úgy látszik — figyelmen kívül hagyta.

RYDON dolgozatának megjelenésével közel egyidejűleg sikerült megoldanunk a γ-poliglutaminsav egy új szintézisét [27], s egyúttal kidolgoztuk a molekulasúly meghatározásának néhány egyszerű módszerét. Ezekről a vizsgálatokról részben az 1965-ös soproni Vegyészkonferencián [28], részben a múlt év

őszén, az Akadémia Szerves Kémiai Bizottsága által rendezett előadóülésen [29] volt alkalmunk beszámolni. — Az újonnan előállított, 4—5000 molekulasúlyú γ-poliglutaminsav mindkét antipódjának megmértük a rotációs diszperzióját 600 és 250 mμ között, mind savas, mind lúgos oldatban. Az általunk kapott diszperziós görbék (3. ábra) jó közelítéssel megegyeztek a RYDON által leírt görbékkel. A γ-poliglutaminsav D- és L-antipódjának rotációs diszperzió-



3. ábra. γ-Poli-D-glutaminsav rotációs diszperziója savas és lúgos oldatban

görbéi — a várakozásnak megfelelően — egymás tükörképei. Ezek az eredmények mindenesetre igazolták, hogy az általunk előállított szintetikus γ-poli-D-glutaminsav az optikai rotáció diszperziója tekintetében is megegyezik a természetes anthrax polipeptiddel, és hogy — amennyiben helytállók RYDONnak a konformációra vonatkozó következtetései — a szintetikus termék a természetes polipeptiddel azonos szekunder struktúrával rendelkezik.

A γ-poliglutaminsav hélix-szerkezetével kapcsolatos kétségtelenül szép és elegáns következtetések jogosultságával szemben felmerült kételyeinkre az analóg szerkezetű oligopeptidek rotációs sajátságainak tanulmányozása útján akartunk választ keresni. Az oligopeptidek rotációs sajátságaitól azt vártuk, hogy — amennyiben a polimer helikális szerkezetű — ezek lényegesen eltérnek a helikális polimer sajátságaitól és inkább a rendezetlen szerkezetű polimeréhez hasonlítanak, de elképzelhető az is, hogy — amennyiben a polimer helikális —

I. táblázat

Glutaminsav-oligopeptidek és polipeptidek forgatóképességének összehasonlítása (L-sorozat)

	α		γ	
	sav	lúg	sav	lúg
$\Delta[M]_D$ tripeptid—dipeptid	−79	—	−22	+36
$[M]_D$ polipeptid	−9	−127	−24	+31

esetleg már a nagyobb tagszámú oligomereknél is jelentkeznek a rendezett szekunder struktúra kezdeti jelei. GOODMAN és munkatársai [30] a karbobenzil-oxi-glutaminsav-α-oligopeptid-metilésztereken végzett rotációs diszperziós vizsgálataikkal a 60-as évek elején kimutatták, hogy megfelelő oldószerben a heptapeptid már helikális, míg a kisebb tagszámú oligomerek — természetesen — rendezetlen konformációjúak.

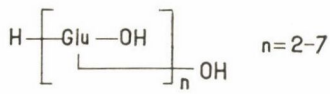
A glutaminsav szabad α-, illetve γ-peptidjeivel kapcsolatban kevés irodalmi adat állt rendelkezésünkre, de ezek is megerősítették a γ-poliglutaminsav helikális szerkezetével kapcsolatos kételyeinket. A glutaminsav α-tripeptid [31] és α-dipeptid [32] D-vonalnál, *savas* közegben mért molekuláris forgatása közti különbség, vagyis az egyetlen láncközti α-kötésű glutaminsavrészre jutó molekuláris forgatási részleg az α-poliglutaminsav disszociált formában (pH 8), vagyis rendezetlen konformációban mutatkozó részlegforgatásához [7] áll lényegesen közelebb, mint a helikális szerkezetű molekuláéhoz (l. I. táblázat). Ezzel szemben a glutaminsav-γ-tripeptid [33] és γ-dipeptid [32] *savas* közegben mért forgatásából a láncközti γ-kötésű glutaminsavrészre számított érték jól egyezik a γ-poliglutaminsav ugyancsak *savas* közegben mért [34], tehát az állítólagosan helikális szerkezetű molekulára vonatkozó részlegforgatásával. (Ugyancsak egyeznek az utóbbi γ-kötésű vegyületek megfelelő értékei lúgos közegben mérve.)

Alaposabb vizsgálatokat tervbe véve, a γ-poliglutaminsav szintézisére kidolgozott új módszer megfelelő alkalmazásával több úton is elkészítettük a glutaminsav γ-oligopeptidjeinek egy sorozatát a dipeptidtől a heptapeptidig, s megmértük ezek forgatóképességét 600—250 mμ-ig.

II. táblázat

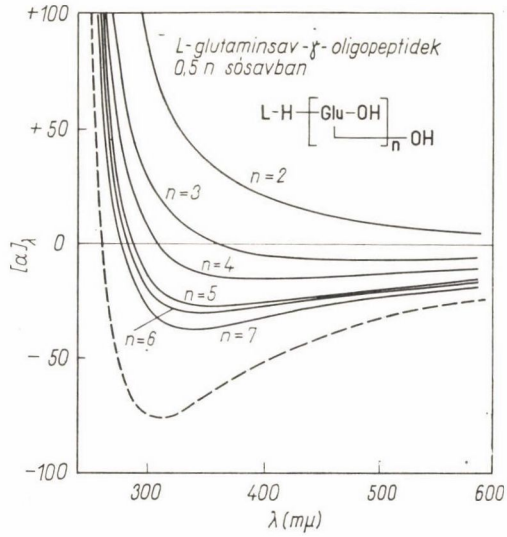
L-Glutaminsav-γ-oligopeptidek és γ-poli-D-glutaminsav diszperziós állandói a Moffitt-egyenlet alapján számítva ($\lambda_0 = 204$ mμ)

	a_0	b_0
Dipeptid	+35	+82
Tripeptid	−44	+90
Tetrapeptid	−80	+104
Pentapeptid	−115	+115
Hexapeptid	−120	+115
Heptapeptid	−140	+124
Polipeptid (D)	+192	−120



(A szintézisekről a Szerves Kémiai Bizottság által rendezett előadóülésen [29] már szintén beszámoltam.)

Az oligopeptidek 0,5 n sósavas oldatban felvett diszperziós görbéi (4. ábra) a dipeptid nagyjából egyszerű diszperziót jelző görbéjétől kezdve fokozatosan egyre komplexebbekké válnak. Az egyes görbék közti különbség a tag-

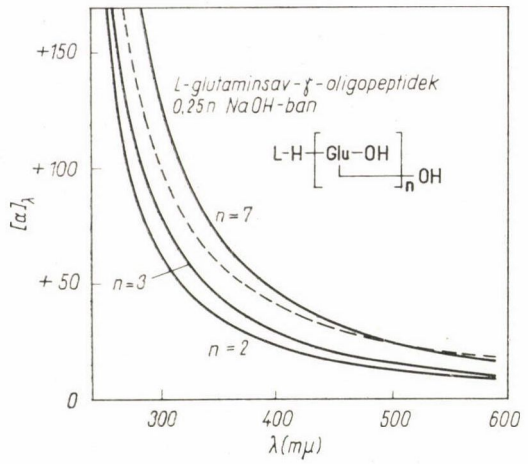


4. ábra. L-Glutaminsav-γ-oligopeptidek rotációs diszperziója savas oldatban (---- a γ-poli-L-glutaminsav diszperzió-görbéje)

szám növekedésével csökken, s a görbék alakja egyre inkább hasonló a γ-poliglutaminsavéhoz. Disszociált állapotban (0,25 n nátrium-hidroxid oldatban mérve) az oligopeptidek forgatóképessége egyszerű diszperziót jelez (5. ábra); a görbék a dipeptidétől kezdve egyre meredekebbek, s a nagyobb tagszámú oligopeptidek görbéi már gyakorlatilag megegyeznek a γ-poliglutaminsavéval. (Az ábrán a tetra-, penta- és hexapeptid görbéje nincs is feltüntetve; ezek a tripeptid és a heptapeptid görbéje között helyezkednek el.)

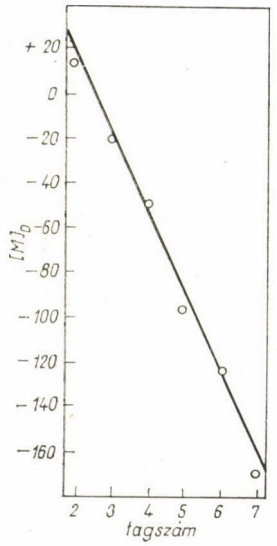
Már a görbék alakjából le lehet vonni azt a következtetést, hogy a rotációs diszperzió jellegzetességeiben fokozatos az átmenet a dipeptidtől a polipeptidig, s valamiféle ugrásszerű változás sem az oligomérek sorozatán belül, sem az oligomérek és a polimer között nem észlelhető.

E kvalitatív képnél pontosabb és egyértelműbb megállapításokat tehetünk a molekuláris forgatóképességek összehasonlítása alapján. Ha az egyes oligomerek azonos hullámhossz-értékhez tartozó molekuláris forgatóképességét a tagszám függvényében ábrázoljuk, a pontok jó közelítéssel egy egyenesre es-



5. ábra. L-Glutaminsav-γ-oligopeptidek rotációs diszperziója lúgos oldatban (---- a γ-poli-L-glutaminsav diszperzió-görbéje)

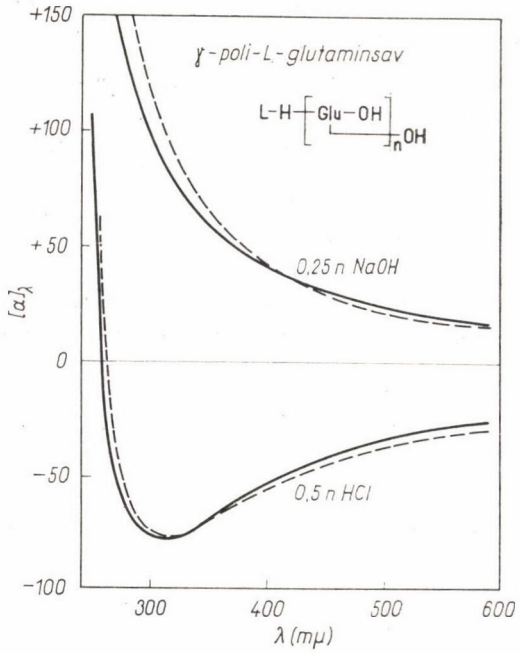
nek. (A D-vonalra vonatkozó forgatások ilyen grafikonját mutatja a 6. ábra.) Az egyenes iránytangense a szomszédos oligopeptidek molekuláris forgató-



6. ábra. L-Glutaminsav-γ-oligopeptidek savas oldatban mért, D-vonalra vonatkozó molekuláris forgatóképessége a tagszám függvényében

képessége közti különbségek átlagát, azaz az egyetlen láncközti γ-kötésű glutaminsavrészre jutó molekuláris forgatóképességi részleget adja meg. A bemutatott grafikonhoz hasonlóan több hullámhosszra is meghatároztuk ezeket az értékeket, a molekuláris forgatóképességnek a tagszámmal való változása ugyanis

az oligopeptidek sorozatán belül a teljes vizsgált hullámhossz-tartományban lineárisnak adódott. Ilyen módon megkaptuk egy láncközti γ-glutamilrészre jutó molekuláris forgatóképesség teljes diszperziós görbéjét, illetve ebből a glutamilrész molekulasúlyának századrészével való osztás útján a fajlagos forgatóképességekben megadott diszperziós görbét. Ez a görbe (7. ábra; szaggatott vonal) meglepően jó közelítéssel egybeesik a γ-poli-L-glutaminsav diszperziós görbéjével (kihúzott vonal).



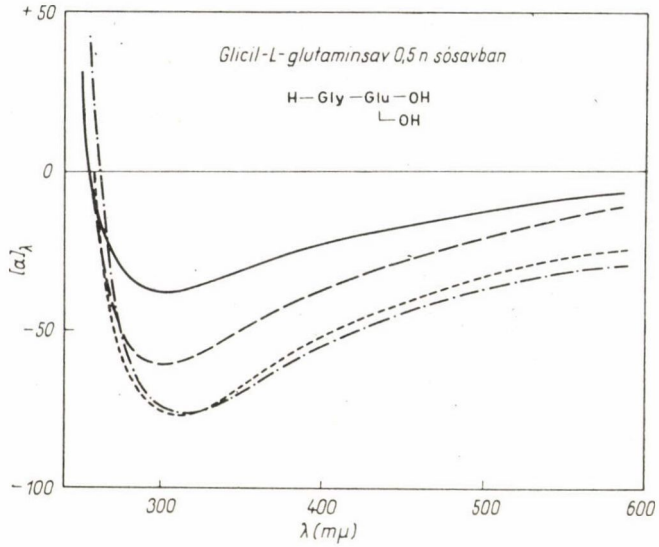
7. ábra. γ-Poli-L-glutaminsav (—) és egy láncközti, γ-kötésű L-glutaminsav-rész (----) rotációs diszperziója savas és lúgos oldatban

Analóg eljárással a disszociált γ-glutamilrész rotációs diszperzió-görbéjét is kiszámítottuk az oligopeptidek lúgos oldatban mért forgatásából. A disszociált γ-glutamilrész számított (szaggatott vonal) és a disszociált γ-poliglutaminsav mért rotációs diszperzió-görbéje (kihúzott vonal) között nem olyan jó az egyezés, mint a savanyú oldatra vonatkozó görbék esetében, de a két görbe azonos jellege ebben az esetben is meggyőz arról, hogy a disszociált γ-poliglutaminsav rotációs sajátságai lényegében azonosak az oligopeptidek láncközti γ-glutamilrészeinek sajátságaival.

Ezekből a kísérleti eredményekből egyértelműen következik, hogy a disszociálatlan γ-poliglutaminsav forgatóképességének komplex diszperziója nem a polimer molekula valamiféle rendezett (helikális) szekunder struktúrájára vezethető vissza, hanem az a peptidlánc láncközti, γ-kötésű glutaminsav-

részeinek sajátsága, mely már a tripeptid rotációs diszperziójában is megnyilvánul, holott a tripeptidnek bizonyosan nem lehet hélix struktúrája. Ez a megállapítás — szigorúan véve — nem zárja ki annak a lehetőségét, hogy a γ-poliglutaminsav makromolekuláris konformációja valamilyen mértékben rendezett, de — amennyiben létezik ilyen rendezettség — annak hatása nem nyilvánul meg a forgatóképességben 600 és 250 mμ között.

Hogy a láncközti γ-glutamilrész forgatóképességének diszperziója valóban komplex, azt egyéb kísérleti adatok is alátámasztják. A glicil-glutaminsav

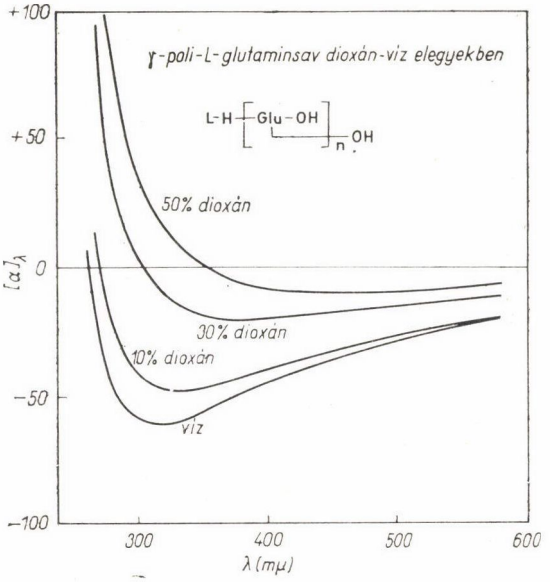


8. ábra. Glicil-L-glutaminsav rotációs diszperziója (——) savas oldatban (— — — az előbbi értékek a láncközti, γ-kötésű glutaminsav-rész fajlagos forgatóképességére átszámítva; —·—·— ugyanaz a glutaminsav-γ-oligopeptidek forgatóképességéből számítva; ------ a γ-poli-L-glutaminsav diszperzió-görbéje)

[35] általunk meghatározott rotációs diszperzió-görbéje (8. ábra; kihúzott vonal) nagyon hasonló a γ-poliglutaminsavéhoz (pontozott vonal). A görbék között jobb kvantitatív egyezést kapunk, ha a glicil-glutaminsav forgatóképességét — megfelelő faktorral szorozva — a molekulában szereplő láncközti γ-kötésű glutaminsavrész fajlagos forgatóképességeként (szaggatott vonal) adjuk meg. (A pontozott-szaggatott vonal a láncközti γ-glutamilrésznek az oligopeptidek forgatóképességéből számított fajlagos forgatóképességét jelzi; vö. a 7. ábrával.)

Mivel a glutaminsav γ-karboxilcsoportja távol van az aszimmetriacentrumtól, a forgatóképességet nem befolyásolja lényegesen, hogy ez a γ-karboxilcsoport szabad-e, vagy peptidkötésben van. Ezért a C-terminális glutaminsavrész a forgatás szempontjából a láncközti γ-kötésű glutaminsav-résszel, az N-terminális γ-glutamilrész pedig a glutaminsavval tekinthető egyenértékűnek.

(A forgatóképességet — természetesen — azonos molekulasúly-részlegre kell megadni.) Ezt a megállapítást igazolja, hogy a dipeptid diszperziós görbéjéből a láncközti γ-glutamilrészre számított diszperziós görbét levonva a glutaminsav SCHELLMAN [36] által meghatározott egyszerű diszperziós görbéjét kapjuk meg. Ezek szerint nemcsak a dipeptid, hanem valamennyi oligopeptid forgatóképessége additíve tevődik össze a láncvégi és a láncközti glutaminsav-részek forgatási hozzájárulásaiból.



9. ábra. γ-Poli-L-glutaminsav rotációs diszperziója vízben és dioxán-víz elegyekben

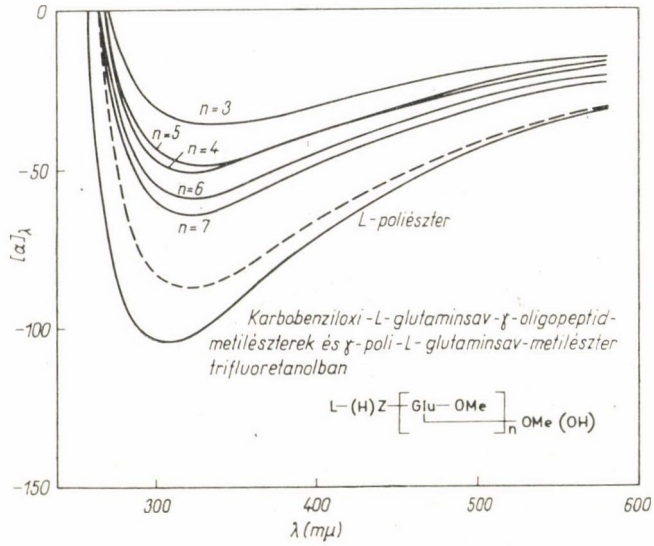
A γ-poliglutaminsavéhoz ugyancsak nagyon hasonlít az acetil-glutaminsav TANFORD [37] által meghatározott diszperziós görbéje. A forgatóképesség diszperzióját leíró görbe alakja azonban jellegzetesen megváltozik, ha vizes oldat helyett egyre több dioxánt tartalmazó vizes dioxán-oldatban mérik a forgatást. Ilyenkor a görbék alakja hasonló értelemben változik, mint a γ-poliglutaminsav rotációs diszperzió-görbéje a pH növelésekor. Az analógia kimutatására megmértük a γ-poliglutaminsav forgatóképességi diszperzióját is dioxán—víz elegyekben — s bár csak 50% dioxán-tartalomig tudtuk a mérést elvégezni, mert kevesebb vizet tartalmazó oldószerelegyekben a polisav nem oldódik — a görbék alakváltozása igen hasonlónak mutatkozott az acetil-glutaminsavéihoz (9. ábra).

Az eddig felsorolt vegyületek szerkezetének közös jellemvonása az, hogy az aszimmetriás szénatomhoz egy acilezett aminocsoport (vagyis egy aminocsoportján át kapcsolódó savamid-részlet), egy karboxilcsoport, továbbá egy hidrogénatom és egy alkillánc kapcsolódik. A szerkezet jellegének ezt az általá-

nosítását BEACHAM és munkatársainak [38] az alanin-oligopeptidekre vonatkozó, 1966-ban közölt vizsgálatai is alátámasztják. Említett szerzők a D- és L-alaninrészekből felépített sztereoizomer tri- és tetrapeptidek rotációs diszperziójának elemzése útján ki tudták számítani az egyes szerkezeti elemekre, pl. a C-terminális, nem disszociált alaninrészre jutó forgatóképességi hozzájárulás

$$(—CONH—)—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—COOH$$

diszperziós görbéjét. A görbe alakja nagyon emlékeztet a láncközti γ-glutamilrész komplex diszperziós görbéjének alakjára, bár a forgatás kvantitatív érté-



10. ábra. Karbobenziloxi-L-glutaminsav-γ-oligopeptid-metilészterek és γ-poli-L-glutaminsav-metilészter rotációs diszperziója trifluor-etanolban (--- az α-karboxilcsoportján észteresített, láncközti γ-kötésű L-glutaminsavrész számított diszperzió-görbéje.)

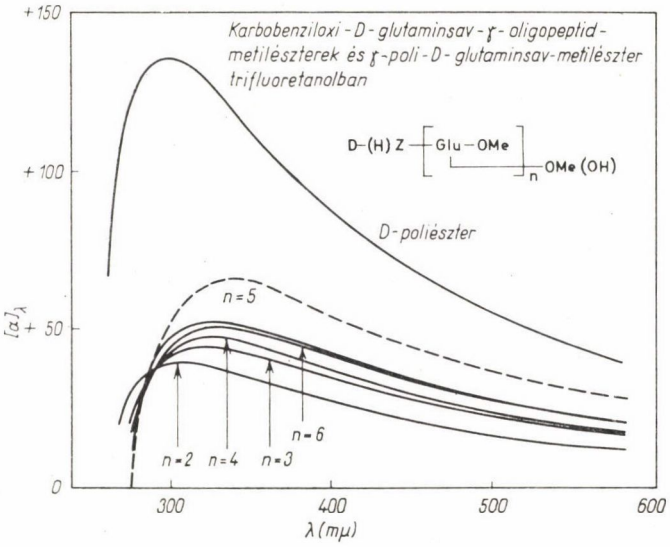
kei lényegesen különböznek a két vegyület esetében. Eszerint valóban jogos, hogy a komplex diszperzióval jellemezhető szerkezeti részlet lényegét a következő képlettel adjuk meg:

$$(—CONH—)—\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—COOH$$

A forgatóképesség komplex diszperziójáért tehát az egyetlen aszimmetriacentrumhoz kapcsolódó két karbonil-tartalmú kromofór (savamid- és karboxilcsoport) kölcsönhatását tehetjük felelőssé. Az előzőekben láttuk (256. old.), hogy az ilyen jellegű kölcsönhatás formailag analóg rotációs következményekkel jár, mint a hélix-struktúra.

Vizsgálataink további kiszélesítése céljából megmértük a γ-glutamil-peptidek védett metilésztereinek, valamint a γ-poliglutaminsav-metilészternek rotációs diszperzióját is. E mérések eredményei teljesen analógnak bizonyultak a szabad peptidekkel kapcsolatban ismertetettekkel. A védett oligopeptid-észterek diszperziós görbéi — mind az L-, mind a D-sorozatban (10. és 11. ábra) — hasonlónak mutatkoztak a poliészteréhez.

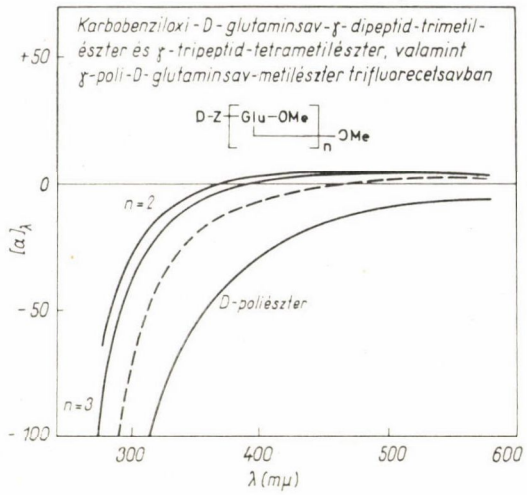
A kvantitatív egyezés az észteresített láncközti γ-glutaminsavrészre számított forgatóképességi részleg (szaggatott vonal) és a megfelelő poliészte-



11. ábra. Karbobenziloxi-D-glutaminsav-γ-oligopeptid-metilészterek és γ-poli-D-glutaminsav, metilészter rotációs diszperziója trifluor-etanolban (--- az α-karboxil-csoportján észteresített-láncközti γ-kötésű D-glutaminsavrész számított diszperzió-görbéje.)

rek fajlagos forgatóképességének diszperzió-görbéi között ebben az esetben nem olyan jó, mint a szabad peptidek esetében, de ez talán annak a következménye, hogy a védett oligopeptid-észterek és a poliészter szerkezetében is nagyobb a különbség (utóbbi szabad aminocsoportot és szabad C-terminális γ-karboxilcsoportot tartalmaz), ami befolyásolhatja a különböző molekulák szolvatálódását. Emellett az sincs kizárva, hogy a polimer molekulájában — esetleg valami kezdetleges rendezettség következtében — az egyes kromofórok hatása kölcsönösen erősíti egymást. — Meglepő, hogy az észterek bemutatott rotációs diszperzió-görbéi, melyeket trifluor-etanolban határoztunk meg, a szabad peptidek savanyú közegben mért görbéihez hasonlóak, míg a trifluorecetsavban felvett rotációs diszperzió-görbék (12. ábra) a szabad peptidek lúgos oldatban észlelt forgatóképességi diszperziójával analóg lefutásúak. Ez utóbbi észlelet azért is érdekes, mert — ha csak polimerekkel végeztünk

volna vizsgálatokat — a poliészternek az α-poliaminosavak esetében hélixképző oldószernek bizonyult trifluor-etanolban, illetve a hélixet felbontó oldószerként ismert trifluor-ecetsavban mutatott diszperziója közötti különbség első pillanatra a RYDON-féle elképzelés bizonyítékának látszhatott volna. (Megjegyzendő azonban, hogy a görbék alaposabb analízise után kiderül, hogy az ezeket leíró módosított Moffitt-egyenlet b_0 állandója alig különbözik a két oldószerben.) Mivel azonban az egyszerű peptidszármazékok diszperziójából a láncközti, α-karboxilján észteresített γ-kötésű glutaminsav-részre számított forgatások ugyanolyan diszperziós jellegzetességekkel rendelkeznek a két oldószerben,

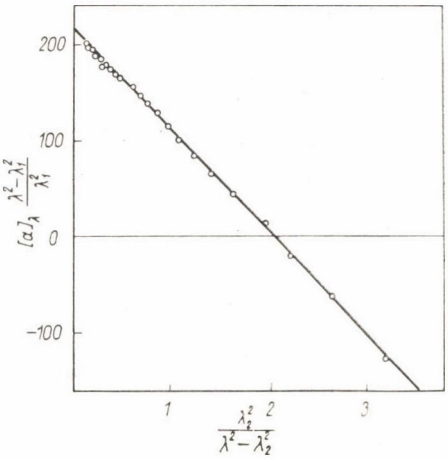


12. ábra. Karbobenziloxi-D-glutaminsav-γ-oligopeptid-metilészterek és γ-poli-D-glutaminsav-metilészter rotációs diszperziója trifluor-ecetsavban (--- az α-karboxilcsoportján észteresített, láncközti γ-kötésű D-glutaminsavrész számított diszperzió-görbéje.)

mint a poliészterek, nyilvánvaló, hogy az oldószerek hatására megnyilvánuló diszperzióváltozás ebben az esetben sem a szekunder struktúra megváltozásának tulajdonítható.

Miután a kísérleti tények több oldalról is megerősítették, hogy a γ-poliglutaminsav esetében észlelt komplex rotációs diszperzió nem a helikális struktúra, hanem a láncközti γ-kötésű glutaminsavrész sajátsága, megkíséreltük e jelenség értelmezését a diszperzió-görbék alaposabb elemzése alapján. Erre a célra a Moffitt-egyenlet nem látszott alkalmasnak. Mind a szabad, mind az észteresített oligopeptidek diszperziója, akárcsak a polimereké, leírható ugyan a Moffitt-egyenlettel, ha a λ_0 állandó értékét 204 mμ-nak vesszük. Ez esetben azonban az a_0 és b_0 állandókra olyan értékek adódnak (II. táblázat 261. old.), melyekből semmiféle következtetést nem lehet levonni. Az a tény ugyanis, hogy a b_0 állandó értéke nem válik zérussá — ami természetes, hiszen ez esetben a Moffitt-egyenlet egyszerű Drude-egyenletté degradálódnék és nem írhatna le

komplex diszperziót — formailag azt jelentené, hogy a kis tagszámú oligomerek is bizonyos mértékű hélix-tartalommal rendelkeznek, ami viszont nem lehetséges. Ez is mutatja, hogy a Moffitt-egyenlettel formailag azonos diszperziós egyenlet érvényességéből semmi más következtetést nem lehet levonni, csak azt, hogy a komplex diszperziót legalább két, egymástól nem túlságosan távol eső és ellentétes előjelű optikailag aktív elektronátmenet irányítja. (Ezek a feltevések szerepeltek ugyanis az eredeti Moffitt-egyenlet levezetésénél.) A λ_0 állandónak sem az eredeti Moffitt-egyenletben, sem az általunk alkalmazhatónak bizonyult egyenletben nincs közvetlen fizikai jelentése, nem jelzi egy adott elektronátmenet hullámhosszát.



13. ábra. Két tagú Drude-egyenlet grafikus megoldása γ-poli-D-glutaminsav savas oldatban mért forgatóképességi diszperziója alapján

Éppen ezért megkíséreltük a grafikusan megoldható két tagú Drude-egyenlet alkalmazását, s azt találtuk, hogy a szabad oligopeptidek és a γ-poliglutaminsav savanyú oldatban meghatározott diszperzió-görbéit jó közelítéssel leíró egyenletekhez jutunk, ha a két Drude-tag kritikus hullámhosszát $\lambda_1 = 192$ mμ-nak, illetve $\lambda_2 = 213$ mμ-nak vesszük. (Az egyezés pontossága nem sokat változik, ha 1, vagy legfeljebb 2 mμ-nal megváltoztatjuk az adott értékeket.) Az egyenletek a_1 és a_2 állandóit grafikus úton lehet meghatározni [22, 23]. (Egy ilyen grafikus megoldást mutat a γ-poli-D-glutaminsav példáján a 13. ábra.) A védett oligopeptidészterek, illetve a γ-poliglutaminsav-észterek esetében $\lambda_1 = 193$ mμ és $\lambda_2 = 215$ mμ értékekkel kaptuk a legjobb egyezést a számított és talált diszperziós görbék között. Mind az oligopeptidek, mind a polipeptidek *fajlagos* forgatóképességét tehát a következő egyenlet írja le:

$$[\alpha]_\lambda = \frac{a_1 \lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{a_2 \lambda_2^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}, \qquad \text{ahol } \begin{matrix} \lambda_1 = 192, \text{ ill. } 193 \text{ m}\mu \\ \lambda_2 = 213, \text{ ill. } 215 \text{ m}\mu \end{matrix} \tag{5}$$

Bár a két tagú Drude-egyenlet is egyszerűsítést jelent [23, 39], vagyis a két tag mindegyike esetleg több, egymáshoz közel eső elektronátmenet összegezett hatását fejezheti ki, a benne szereplő hullámhossz-értékek mégis közelebb állnak a forgatás diszperzióját irányító Cotton-effektusokat létrehozó optikailag aktív elektronátmenetek valódi helyzetéhez, mint a Moffitt-egyenlet λ_0 állandója. Eszerint nagy valószínűséggel megállapítható, hogy az észlelt komplex diszperziót a karbonil-kromofórok $\pi \rightarrow \pi^*$ és $n \rightarrow \pi^*$ típusú elektronátmenetei hozzák létre. Az előbbiek hatását az egyenlet első tagja, az utóbbiakét a második tag fejezi ki. Az egyenletben szereplő a_1 és a_2 állandók arányosak az illető elektronátmenetek forgató erejével (vö. 254. old.).

Láttuk, hogy az oligopeptidek forgatóképessége az egyes aszimmetriacentrumokhoz fűződő kromofórok hozzájárulásaiból additív módon tevődik össze (266. old.). Ennek kvantitatív kifejeződése nyilvánul meg abban, hogy az egyes oligopeptidek és származékaik diszperziós állandóinak abszolút értéke a következő általános egyenletekkel írható le, ahol n a glutaminsav-részek számát, M pedig a vegyület molekulasúlyát jelenti:

$$|a_1| = \frac{100}{M}\left[(n-1)X + V\right] \tag{6}$$

$$|a_2| = \frac{100}{M}\left[(n-1)Y + W\right] \tag{7}$$

Az X, Y, V és W értéke analóg szerkezetű sorozaton belül állandó. A fenti képletek alapján, illetve a mért forgatásokból grafikus úton számított a_1 és a_2 állandók, valamint ezek hányadosa (a_1/a_2) — amely különösen érzékeny jellemzője a görbe alakjának — a szabad oligopeptidek, de még inkább a védett metilészterek esetében jó közelítéssel (5%-on belül) megegyeznek egymással, amint ez a III. és IV. táblázatból leolvasható.

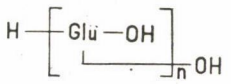
A (6) és (7) egyenletekben X és Y a láncközti, valamint a C-terminális geltaminsavrészek, V és W pedig az N-terminális (védett vagy szabad) glutaminsavrészek amid- és karboxil- (illetve karbometoxi-) csoportjainak forgatási hozzájárulását jellemzik. A polimerek esetében a terminális glutaminsavrészek hatása gyakorlatilag elhanyagolható, ezért — ha n elég nagy, s így $(n-1)$ n-nek, a molekulasúly pedig nM-nek vehető (ahol M ez esetben a láncközti glutaminsavrész mólsúlya) — a polimerekre a fenti egyenletek alábbi alakja érvényes:

$$|a_1| = \frac{100}{M}X \qquad (8)\,; \qquad |a_2| = \frac{100}{M}Y \tag{9}$$

A III. és IV. táblázatban közölt adatokból kitűnik, hogy a polimerek esetében általában nem olyan jó az egyezés a két utóbbi egyenlettel számított és a grafikus úton nyert adatok között, mint az oligopeptidek esetében, de az eltérés itt sem haladja meg jelentékenyen a 10%-ot.

III. táblázat

L-Glutaminsav-γ-oligopeptidek és γ-poli-L-glutaminsav diszperziós állandói 0,5 n sósavban



$$a_1 = -\frac{100}{M}[1120\,(n-1)]$$

$$a_2 = +\frac{100}{M}[667\,(n-1) + 350]$$

	a_1		a_2		a_1/a_2	
	számított	talált	számított	talált	számított	talált
Dipeptid	−406	−421	+358	+371	−1,104	−1,135
Tripeptid	−552	−520	+409	+384	−1,350	−1,355
Tetrapeptid	−630	−614	+436	+425	−1,445	−1,445
Pentapeptid	−676	−704	+452	+466	−1,495	−1,510
Hexapeptid	−708	−684	+462	+447	−1,532	−1,528
Heptapeptid	−726	−752	+469	+485	−1,550	−1,550
Polipeptid	−868	−766	+516	+447	−1,660	−1,714

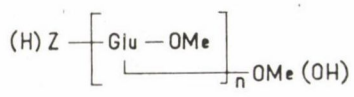
A polipeptidek diszperziós állandóira megadott (8) és (9) egyenletben az X és Y állandó tulajdonképpen a γ-poliglutaminsav (illetve metilésztere) részleg-molekulasúlyra számított molekuláris forgatóképességét leíró két tagú Drude-egyenlet A_1 és A_2 állandójával azonos (vö. 254. old.), vagyis ugyanolyan jellegű mennyiségek, mint amelyekkel az α-poliglutaminsav BLOUT [24] által meghatározott optikailag aktív elektronátmeneteinek forgatóerejét jellemeztük (vö. 257. old.). A rendezetlen α-poliglutaminsavra jellemző állandókat a γ-poliglutaminsav megfelelő állandóival összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy utóbbiban az $n \rightarrow \pi^*$ elektronátmenethez tartozó forgatóerő lényegesen nagyobb, mint a rendezetlen struktúrájú α-poliglutaminsavban.

	α-poli-L-glutaminsav (pH 7)	γ-poli-L-glutaminsav (0,5 n HCl)
$\pi \rightarrow \pi^*$	$\lambda_1 = 197{,}5$ mμ $A_1 = -1280°$	$\lambda_1 = 192$ mμ $A_1 = -1120°$
$n \rightarrow \pi^*$	$\lambda_2 = 218$ mμ $A_2 = +159°$	$\lambda_2 = 213$ mμ $A_2 = +667°$

Ez a hatás okozza, hogy a γ-poli-L-glutaminsav esetében a rotációs diszperzió negatív értékkel induló görbéje ennek a pozitív Cotton-effektusú elektronátmenetnek a hatására 270 mμ alatt pozitívra változik (7. ábra). Ugyanakkor az α-poli-L-glutaminsav gyenge pozitív Cotton-effektussal rendelkező $n \rightarrow \pi^*$ elektronátmenete csak az abszorpciós sáv közelében hat, de ott is csak oly módon, hogy megtöri, lankásabbá teszi az erősebb negatív Cotton-effektus hatására végig negatív előjelű diszperziós-görbét [24].

IV. táblázat

Karbobenziloxi-glutaminsav-γ-oligopeptid-metilészterek és γ-poliglutaminsav-metilészterek diszperziós állandói trifluor-etanolban



$$a_1 = \pm \frac{100}{M} [1510\,(n-1) + 270]$$

$$a_2 = \mp \frac{100}{M} [870\,(n-1) + 320]$$

	a_1			a_2			a_1/a_2		
	számított	D	L	számított	D	L	számított	D	L
Dipeptid	393	+393	—	263	−225	—	−1,494	−1,748	—
Tripeptid	552	+557	−562	346	−333	+345	−1,596	−1,672	−1,630
Tetrapeptid	650	+644	−658	397	−390	+397	−1,635	−1,650	−1,658
Pentapeptid	716	+740	−701	431	−450	+429	−1,660	−1,645	−1,635
Hexapeptid	762	+764	−761	455	−475	+450	−1,672	−1,608	−1,694
Heptapeptid	799	—	−794	474	—	+475	−1,685	—	−1,670
Polipeptid	1055	+1091	−993	608	−600	+566	−1,735	−1,820	−1,750
γ-Glu-OMe	1055	+1093	−1089	608	−682	+650	−1,735	−1,605	−1,675
Hiba	2%			5%			5%		

Lúgos oldatban a γ-poli-L-glutaminsav forgatóképességében még inkább megerősödik a pozitív n→π* optikailag aktív elektronátmenet szerepe, ezért a diszperziós-görbe a vizsgált hullámhossz-tartományban kezdettől fogva pozitív előjelű. A lúgos közegben mért diszperzió egyszerű Drude-egyenlettel írható le, melynek λ_c állandója 220 mμ. Ez arra enged következtetni, hogy a két tagú egyenletnek a π→π* elektronátmenet forgatási hozzájárulását kifejező első, negatív előjelű tagja nem is érvényesül a lényegesen erősebb n→π* átmenet hatása mellett a vizsgált hullámhossztartományban.

A pH növelésének hatásához hasonló hatást fejt ki a γ-poliglutaminsav rotációs diszperziójára, ha vizes oldat helyett egyre növekvő mennyiségű dioxánt tartalmazó oldatokban határozzuk meg a forgatóképességet (9. ábra). Dioxánban szintén megerősödik az $n \rightarrow \pi^*$ elektronátmenet szerepe, vagy legalábbis az utóbbi javára tolódik el a két elektronátmenet részesedési aránya a forgatás befolyásolásában, amint ez az a_1/a_2 hányados értékének a dioxánkoncentráció növekedésével egyidejű csökkenéséből látszik (V. táblázat).

A szabad peptidekre vonatkozó eredményekkel lényegében azonos következtetésekre juthatunk az észterek diszperziójának elemzésekor. Az észterek komplex diszperzióját szintén az $n \rightarrow \pi^*$ elektronátmenet relatíve nagy mértékű

V. táblázat

γ-oli-L-glutaminsav diszperz iós állandói dioxán—víz elegyekben

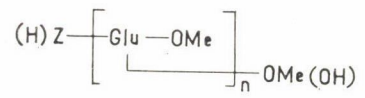
	víz	10% dioxán	30% dioxán	50% dioxán
a_1	−659	−737	−675	−626
a_2	+378	+446	+450	+450
a_1/a_2	−1,74	−1,65	−1,50	−1,39

forgatóerejével értelmezhetjük. Az észterek sorozatában a trifluor-etanolból trifluor-ecetsavba való átmenet okoz analóg jellegű változást a diszperzióban, mint amilyent a szabad peptideknél a savból lúgba vagy a vízből dioxánba való átmenet okoz. Ez ismét az $n \rightarrow \pi^*$ elektronátmenet részesedési arányának fokozódásával magyarázható (VI. táblázat).

Végül szeretnénk megkísérelni a fenti elemzés eredményeinek magyarázatát is. Ezen a ponton azonban sajnos, nem támaszkodhatunk kellőképpen egzakt alapokra. A két tagú Drude-egyenletben szereplő hullámhossz-értékek és rotációs állandók ugyanis, mint láttuk, nem tekinthetők feltétlenül egy-egy optikailag aktív elektronátmenet jellemző adatainak, hiszen mindegyik tag több elektronátmenet összegezett hatását is jellemezheti [39]. A diszperziót irányító valódi abszorpciós sávok pontos szétválasztásához a Cotton-effektusokat is magában foglaló diszperziós-görbe elemzésére lenne szükség (vö. [24]), ilyen görbék felvételére azonban egyelőre — technikai okokból — nincs lehetőségünk.

VI. táblázat

Karbobenziloxi-D-glutaminsav-γ-oligopeptid-metilészterek és γ-poli-D-glutaminsav-metilészter diszperziós állandói trifluor-etanolban(TFE) és trifluor-ecetsavban(TFA)



	a_1		a_2		a_1/a_2	
	TFE	TFA	TFE	TFA	TFE	TFA
Dipeptid	+ 393	+379	−225	−278	−1,748	−1,364
Tripeptid	+ 557	+438	−333	−328	−1,672	−1,240
Polipeptid	+1091	+800	−600	−668	−1,820	−1,200

A különböző körülmények között meghatározott diszperzio-görbék csak a két tagú Drude-egyenlet két tagjának, vagyis az $a_i\lambda_i^2/(\lambda^2-\lambda_i^2)$ mennyiségek értékének egymáshoz képest történt megváltozását tükrözik. Egy-egy ilyen tag értéke — adott λ hullámhosszra vonatkozóan — megváltozhat csak az a_i, vagy csak a λ_i, vagy esetleg mindkettő megváltozásakor. A λ_i megváltozása, vagyis

az optikailag aktív elektronátmenet hullámhosszának eltolódása ugyanolyan hatást válthat ki a diszperzióra, mint az a_i, vagyis a rotációs erő megváltozása. Mivel a görbék grafikus kiszámolásánál egy-egy sorozatra vonatkozó valamennyi mérés esetében mindig ugyanazt a hullámhossz-párt (λ_1=192, illetve 193 mμ és λ_2= 213, illetve 215 mμ) alkalmaztuk, a grafikus megoldás eredményeként az egyes Drude-tagok értékének megváltozását az a_i állandók változásaként kaptuk meg. Sem az ilyen típusú számítások, sem a mérések pontossági határai nem teszik azonban lehetővé, hogy a λ_i és az a_i értékének kis változását élesen elkülönítsük egymástól. Az alábbi meggondolásokat tehát arra alapoztuk, hogy a közeg megváltozása hogyan befolyásolja az $n\rightarrow\pi^*$ elektronátmenet energiáját (illetve hullámhosszát).

Az $n\rightarrow\pi^*$ elektronátmenet hullámhossza egyszerű karbonilvegyületeknél vizes oldatból dioxános oldatba áttérve megnő, ami azzal magyarázható, hogy a vizes oldatban a H—O—H· · · O=C típusú H-kötések nehezebben gerjeszthetővé teszik a karbonil-oxigén magános elektronpárját, ezért az $n\rightarrow\pi^*$ elektronátmenethez szükséges energia nagyobb, mint a dioxános oldatban, ahol H-hidak nem alakulnak ki [40]. Ezzel összhangban vannak a γ-poliglutaminsav vízben és dioxán—víz elegyekben észlelt diszperziós sajátságai.

Az elektronszívó disszociálatlan karboxilcsoportnak és az elektrontaszító karboxilát-anionnak az amid-karbonil elektroneloszlására gyakorolt ellenkező irányú polarizáló hatása ugyancsak indokolja, hogy a disszociált γ-poliglutaminsavban az amid-karbonil $n\rightarrow\pi^*$ elektronátmenete könnyebben gerjeszthető, mint a disszociálatlan polisavban, ami az érdekelt optikailag aktív sáv hullámhosszának megnyúlását, és esetleg a forgatóerő növekedését is okozhatja.

Nehezebb értelmezni a trifluor-etanol és trifluor-ecetsav hatásában mutatkozó különbséget. Itt talán az az egyelőre teljesen önkényes meggondolás szolgálhat kiindulópontul, hogy a trifluor-ecetsav molekulái dimerizáltak, s ezért kevésbé képeznek H-kötéseket az oldott molekulák karbonilcsoportjaival, mint a trifluor-etanol molekulái, amelyek H-kötései számára jobb donor a karbonil-oxigén, mint az alkoholos hidroxilcsoportok oxigénatomja. Ilyen körülmények között a két említett oldószernek az $n\rightarrow\pi^*$ elektronátmenetre gyakorolt eltérő hatása ugyanúgy magyarázható, mint a víz és a dioxán esetében. Mindezek a spekulatív feltevések azonban egyelőre nélkülözik a szükséges kísérleti alapokat.

***

Összefoglalásként megállapíthatjuk, hogy a γ-kötésű glutaminsavrészekből felépített oligo- és polipeptidek, valamint észtereik rotációs diszperziójának tanulmányozása ahhoz az eredményhez vezetett, hogy a polimerek nem rendelkeznek olyan rendezett szekunder struktúrával, amely a forgatóképességet — legalábbis 600 és 250 mμ között — lényegesen befolyásolná. — Sikerült az említett vegyületek diszperziós görbéinek analízise útján két ellenkező előjelű

optikailag aktív elektronátmenet, illetve elektronátmenet-csoport szerepét kimutatni, és bizonyos megállapításokat tenni a molekula disszociációs állapotainak, illetve az oldószernek az elektronátmenetekre gyakorolt hatására vonatkozóan.

***

Végezetül köszönetemet fejezem ki elsősorban BRUCKNER GYŐZŐ professzor úrnak, aki az optikai rotációs diszperzió tanulmányozására felhívta figyelmemet és munkámat mindig érdeklődésével és tanácsaival támogatta. Köszönettel tartozom az MTA Biokémiai Kutató Intézetének, ahol lehetőségem nyílt a mérések elvégzésére. Különösen DR. ELŐDI PÁLnak szeretném megköszönni értékes tanácsait és a mérések közben nyújtott sok szíves segítségét. DR. RUFF FERENC kollégámnak a spektroszkópiai kérdések értelmezésével kapcsolatos értékes diszkussziókért mondok hálás köszönetet.

IRODALOM

1. IVÁNOVICS, G., BRUCKNER, V.: Z. Immunitätsforsch. **90,** 304 (1937)
2. BRUCKNER, V., KOVÁCS, J.: Acta Chim. Hung. **12,** 363 (1957)
3. SCHELLMAN, J. A., SCHELLMAN, CH.: The Conformation of Polypeptide Chains in Proteins; "The Proteins, Composition, Structure and Function" (szerk. H. NEURATH), II. kötet, 1. o. (Academic Press, New York) 1964
4. EDELHOCH, H., BATEMAN, J. B.: J. Am. Chem. Soc. **79,** 6093 (1957)
5. EDELHOCH, H., LIPPOLDT, R. E.: Biochem. Biophys. Acta **45,** 205 (1960).
6. URNES, P. J., DOTY, P.: Advances in Protein Chem. **16,** 401 (1961)
7. BLOUT, E. R.: Polypeptides and Proteins; C. DJERASSI: "Optical Rotatory Dispersion" c. könyvében, 17. fejezet, 238. o. (McGraw Hill, New York) 1960
8. KAUZMANN, W.: "Quantum Chemistry,, 616. o. (Academic Press, New York) 1957
9. MOSCOWITZ, A.: Theory and Analysis of Rotatory Dispersion Curves; C. Djerassi "Optical Rotatory Dispersion" c. könyvében. 12. fej., 150. o. (McGraw Hill, New York) 1960
10. KUHN, W.: Tetrahedron **13,** 1 (1961)
11. DRUDE, P.: "Lehrbuch der Optik,, (Hirzel, Leipzig) 1900
12. ROSENFELD, V. L.: Z. Physik **52,** 161 (1928)
13. PAULING, L., COREY, R. B.: Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe (szerk. L. ZECHMEISTER) **11,** 180 (1954)
14. COHEN, C.: Nature **175,** 129 (1955)
15. YANG, J. T.: Tetrahedron **13,** 143 (1961)
16. MOFFITT, W.: J. Chem. Phys. **25,** 467 (1956)
17. MOFFITT, W.: Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. **42,** 596 (1956)
18. SHECHTER, E., CARVER, J. P., BLOUT, E. R.: Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. **51,** 1029 (1964)
19. CARVER, J. P., SHECHTER, E., BLOUT, E. R.: J. Am. Chem. Soc. **88,** 2562 (1966)
20. KAUZMANN, W.: Advances in Protein Chem. **14,** 1 (1959)
21. SIMMONS, N. S., COHEN, C., SZENT-GYÖRGYI, A. G., WETLAUFER, D. B., BLOUT, E. R.: J. Am. Chem. Soc. **83,** 4766 (1961)
22. YAMAOKA, K. K.: Biopolymers **2,** 219 (1964)
23. SHECHTER, E., BLOUT, E. R.: Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. **51,** 695 (1964)
24. CARVER, J. P., SHECHTER, E., BLOUT, E. R.: J. Am. Chem. Soc. **88,** 2550 (1966)
25. HOLZWARTH, G., DOTY, P.: J. Am. Chem. Soc. **87,** 218 (1965)
26. RYDON, H. N.: J. Chem. Soc. **1964,** 1328.
27. KAJTÁR, M., BRUCKNER, V., RIHMER, ZS.: Acta Chim. Hung. **43,** 161 (1965)
28. BRUCKNER, GY., KAJTÁR, M., RIHMER, ZS.: Sztereoizomer glutaminsav-γ-oligopeptidek és -polipeptidek szintézise. — Elhangzott az MKE soproni Vegyészkonferenciáján, 1965. szept. 31.
29. KAJTÁR M., HOLLÓSI M.: γ-Poliglutaminsavak és glutaminsav-γ-oligopeptidek szintézise. — Elhangzott az MTA Szerves Kémiai Bizottsága előadóülésén, 1966. okt. 25-én
30. GOODMAN, M., ROSEN, J. G.: Biopolymers **2,** 537 (1964) és ott idézett dolgozatok
31. ROWLANDS, D. A., YOUNG, G. T.: Biochem. J. **65,** 516 (1957)
32. SACHS, H., BRAND, E.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 4608 (1953)
33. SACHS, H. és BRAND, E.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 1811 (1954)
34. BRUCKNER, V., KAJTÁR, M., KOVÁCS, J., NAGY, H., WEIN, J.: Tetrahedron **2,** 211 (1958)
35. HELFERICH, B., SCHELLENBERG, P., ULBRICH, J.: Ber. **90,** 700 (1957)

36. SCHELLMAN, J A.: The Rotatory Properties of Natural Amino Acids; C. DJERASSI: "Optical Rotatory Dispersion H,, c. könyvében, 15—4. fej., 210. o. (McGraw Hill, New York) 1960.
37. TANFORD, C.: J. Am. Chem. Soc. **84,** 1747 (1962)
38. BEACHAM, J., IVANOV, V. T., SCOPES, P. M., SPARROW, D. R.: J. Chem. Soc. (C), **1966,** 1449.
39. BURER, T., KATZIN, L. I.: J. Phys. Chem. **70,** 2663 (1966)
40. JAFFÉ, H. H., ORCHIN, M.: "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy". 186. o., (J. Wiley and Sons, Inc., New York) 1962

SZUBTILIZIN ÁTALAKÍTÁSA ÚJ ENZIMMÉ

POLGÁR LÁSZLÓ, a biológiai tudományok kandidátusa

(A Magyar Tudományos Akadémia Biokémiai Kutató Intézete, Budapest)

A fehérje fontos és érdekes sajátsága, hogy biológiai aktivitás kifejtésére képes. A szervezetben lejátszódó immunreakciók, transzportfolyamatok, enzimes katalízis e biológiai aktivitás jelentős megnyilvánulásai. A több száz aminosavból álló enzimekben a változatos aminsav-sorrend és a polipeptidlánc sajátos konformációja következtében a kémiai reakciók katalizálására rendkívül specifikus struktúra alakul ki. Kézenfekvőnek látszik, hogy az óriási enzimmolekulának csak egy meghatározott része kerülhet *közvetlenül* kapcsolatba a katalízis folyamán átalakítandó, rendszerint jóval kisebb vegyülettel, a szubsztrátummal. A fehérjemolekulának ez a meghatározott, bonyolult, háromdimenziós térszerkezetű része az aktív centrum, az aktív terület. Az aktív területen az enzim adszorptíve megköti az egymással reagáló molekulákat, sőt sok esetben reakcióba is lép az átalakítandó vegyülettel, átmenetileg kovalens kötés alakul ki a szubsztrátum és az enzim között (1. reakcióséma).

$$\begin{aligned} &E{-}CH_2OH + R{-}CO{-}NH{-}Q \rightarrow E{-}CH_2O{-}CO{-}R + NH_2Q \\ &E{-}CH_2O{-}CO{-}R + H_2O \rightarrow E{-}CH_2OH + R{-}COOH \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &E{-}CH_2SH + R{-}CO{-}OQ \rightarrow E{-}CH_2S{-}CO{-}R + Q{-}OH \\ &E{-}CH_2S{-}CO{-}R + H_2O \rightarrow E{-}CH_2SH + R{-}COOH \end{aligned}$$

1. reakcióséma

Így pl. a tripszin, a kimotripszin, szubtilizin és más fehérjebontó hidrolitikus enzimek esetében kimutatták, hogy a katalízis folyamán a hidrolizálandó peptidkötés karboxilcsoportja először az enzim aktív centrumában levő szerin aminosav hidroxilcsoportjával reagál és a továbbiakban az így keletkezett észter hidrolizál. A hidrolitikus enzimek egy másik csoportjánál, mint pl. a papain, a cisztein esetében az oldallánc SH csoportja tölt be hasonló funkciót. Itt az átmenetileg képződő tiolészter hidrolízisénél szabadul fel a karboxilcsoport, és regenerálódik az enzim. A második egyenletben peptid helyett észter szubsztrátumot tüntettünk fel. A proteázok ugyanis hasonló mechanizmus szerint észtereket is képesek hidrolizálni, s a reakciókinetikai vizsgálatoknál ezeket előnyben részesítik a bonyolult fehérjemolekulákkal szemben.

Az enzim aktív centrumának lényegesen bonyolultabb a szerkezete, mint az egyszerű szerves molekuláké. Éppen ezért ma még egyetlen enzimnek sem ismerjük a pontos hatásmechanizmusát, ami az aktív centrum felépítésének ismeretét is feltételezi. Már az aktív centrum funkcionális csoportjainak a felismerése is problémát jelent. Ennek vizsgálatára valamilyen specifikus reagenssel hatástalanítják az enzim működésében szerepet játszó csoportokat. E kémiai módosítással létrehozott gátlások azonban nem feltétlenül jelentik azt, hogy a gátlószerrel reagáló funkciós csoport részt vesz a katalízisben. Mint azt az Intézetben SZABOLCSI és munkatársai szintén kimutatták, ez gyakran a gátlószer térigényének vagy az aktív centrum szerkezetében okozott változásnak a következménye is. Ma még nincsenek kísérleti adataink arra vonatkozóan, milyen mértékű torzulást szenvedhet az aktív centrum szerkezete anélkül, hogy az enzim aktivitása károsodnék.

Kísérleteinkben, amelyekről itt beszámolunk, a kérdés megközelítését éppen ezért egészen új úton kíséreltük meg; arra próbáltunk választ kapni, milyen változást okoz az enzim katalitikus aktivitásában egy olyan kémiai átalakítás, amely az enzim funkciós csoportjában előforduló egyetlen atomnak egy másik, hasonló természetű atommal való kicserélődését jelenti. Ezt a munkát az Egyesült Államokban MYRON BENDER professzor laboratóriumában végeztük, aki a hidrolitikus enzimek hatásmechanizmusával foglalkozik [1]. Hidrolitikus szerin-enzimből mesterséges cisztein-enzimet próbáltunk előállítani oly módon, hogy a szerin hidroxilcsoportjának O-atomját S-atommal szubsztituáljuk. Mivel a tiolcsoport kémiai reaktivitása általában nagyobb, mint az alkoholos hidroxilé, várható, hogy a kénatom funkcionálisan is képes lesz helyettesíteni az oxigént. Erre mutatnak az Intézetben végzett előző vizsgálataink, amelyek szerint a gliceraldehid-foszfát-dehidrogenáz amely valójában nem hidrolitikus enzim, erősen nukleofil SH csoportja következtében képes olyan aktív észtereket hidrolizálni, mint pl. a p-nitro-fenil-acetát (NPA), amelyben az alkoholkomponens könnyen távozó csoport.

Az említettek megvalósítására elvileg 3 lehetőség kínálkozik.

1. Mutációval létrehozni, vagy a természetben előforduló mutánsokból kikeresni a kívánt fehérjét. Ez az út a gyakorlatban nem járható. A mutációt jelenleg egyáltalán nem tudjuk irányítani; a természetben található homológ enzimeknek pedig az eddigi vizsgálatok szerint éppen az aktív centrum környékén van azonos aminosav-szekvenciájuk. Ez viszont arra mutathat, hogy a katalízisben közvetlenül résztvevő aminosavak szubsztitúciója életképtelen enzimhez vezet, és ezért nem találunk a természetben ilyen fehérjét. A biológiai és a kémiai szemlélet tehát bizonyos mértékig eltérő eredményre vezet, hiszen kémiai alapon valószínűbbnek látszik, hogy a szerin ciszteinre történő kicserélése esetén aktív enzimet nyerjünk.

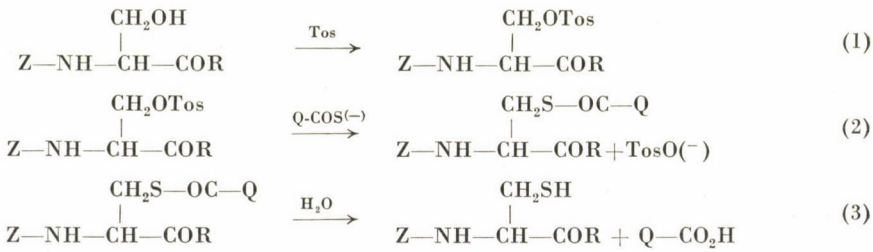
2. A másik lehetőség a módosított enzim szintézise. A 200—300 aminosavból álló enzimek totálszintézise rendkívül bonyolult feladat, s erre ma még

nincs példa. Hiszen a szintézis előfeltétele, a pontos aminosav-szekvencia is csak nehány enzim esetében ismert. A módosított fehérje szintézise azonban további problémát is vet fel. A polipeptidlánc feltekeredését, vagyis a harmadlagos struktúra kialakulását jelenlegi ismereteink alapján az aminosav-szekvencia szabja meg. Számolni kell tehát azzal a lehetőséggel, hogy az aminosavcsere következtében megváltozhat a harmadlagos szerkezet is.

3. A harmadik lehetőség a kiválasztott aminosav oldallánc átalakítása valamilyen kémiai reakció segítségével. Itt a reakció specifikussága jelenti a fő problémát. Az említett szerin-proteázokban pl. mintegy 30 szerin található, amelyek közül csupán egyet kell átalakítanunk. JANSEN és munkatársai vizsgálataiból ismert, hogy a katalízisben résztvevő szerin hidroxilcsoportok megkülönböztetett reakciókészségűek. Bizonyos inhibitorok, mint pl. a diizopropil-fluoro-foszfát sztöchiometrikus mennyiségben reagálnak egyes hidrolitikus enzimekkel és 1 mól diizopropil-foszfát kötődésre az enzim teljesen inaktiválódik. Analitikai vizsgálatokkal kimutatták, hogy a gátláskor csakis egy meghatározott szerinhez kötődik a diizopropil-foszforil csoport.

Ezen az alapon könnyen elképzelhető a szerin-enzim SH-enzimmé történő átalakítása. Ehhez meg kell találnunk a megfelelő specifikus módszert, amellyel lehetőleg vizes közegben közel neutrális p_H-nál tudunk dolgozni, hogy a fehérje denaturálódását elkerüljük.

PHOTAKI és munkatársai [2], valamint PATCHORNIK és munkatársai [3] 1965 végén kb. egyidőben közöltek eljárást szerin-peptidek cisztein-peptidekké történő átalakítására. A módszer lényegét a 2. reakcióséma mutatja.



2. reakcióséma

Az első lépésben a szerin-peptidet tozil-kloriddal reagáltatják. A keletkező O-tozil-peptidről a második lépésben tioecetsavval vagy tiobenzoesavval eltávolítják az O-tozil-csoportot. Ily módon tiolészter keletkezik, amelyet a harmadik lépésben hidrolizálnak, amikor a kívánt cisztein-peptid keletkezik. A módszer külön szépsége, hogy az aminosav konfigurációja a reakció folyamán nem változik meg. A reakciót főleg szerves oldószerekben végezték, de 50% demetil-formamid (DMF) és 50% (p_H 7,0-es) foszfát-puffer keverékében is jó eredményt kaptak.

Ez a módszer fehérjék esetében is használhatónak tűnik. A szerves oldószer nyilván nem követelménye a reakciónak, s így teljesen elhagyható. Átalakítandó enzimként a bakteriális eredetű proteázt, a szubtilizint választottuk, mivel ciszteint nem tartalmaz, s ezért a fehérjében az átalakítás következtében megjelenő cisztein még rossz termelés esetén is biztonsággal kimutatható.

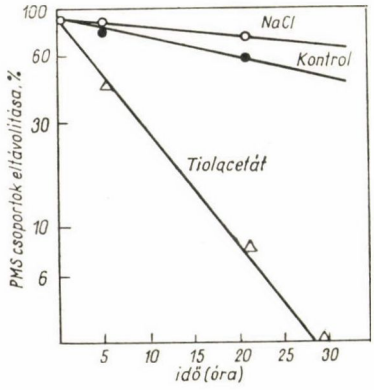
A tiol-szubtilizin előállításának a fentiek alapján az volt az előfeltétele, hogy találjunk valamilyen szulfonsavat, amelyik a diizopropil-foszfáthoz hasonlóan az aktív centrum szerin oldalláncával specifikusan reagál. A peptideknél alkalmazott tozil-klorid nem bizonyult megfelelő ágensnek, mivel rendkívül lassan reagált, és nem sikerült vele teljes gátlást elérni. Az enzim aktivitásának ugyanis teljesen meg kell szűnnie, ha az aktív centrumot hatástalanítjuk. Különféle próbálkozások után végül is egy ideálisnak mondható inhibitort találtunk, a fenil-metil-szulfonil-fluoridot (PMSF). Ez sztöchiometrikusan és csaknem pillanatszerűen reagál az enzimmel pH 7,0-es foszfátpufferben. A kísérleteknél ^{14}C-vel jelzett PMSF-ot használtunk és a reakció lejátszódását a fehérjéhez kötődő radioaktivitás alapján követtük. Azt találtuk, hogy a kereskedésbeli szubtilizin néhány perc alatt 0,9 ekv. PMS csoportot köt meg, és ez az érték hosszabb inkubáció után sem emelkedik. Ugyanakkor az enzimatikus aktivitás 1% alá esik, ami azt jelenti, hogy a 0,9 ekv. inhibitor az enzimnek gyakorlatilag teljes mennyiségét inaktiválja. A kereskedésbeli készítmény 10%-a tehát denaturált szubtilizin vagy egyéb inaktív fehérje, ami azonban nem zavarja vizsgálatainkat.

Következő feladatunk az volt, hogy az aktív centrumban specifikusan gátolt PMS-szubtilizint tioecetsavval acetil-tiolszubtilizinné alakítsuk át. A peptideknél bevált kísérleti feltételek mellett pH 7,0-es foszfát-pufferban még 40% DMF jelenlétében sem lehetett tioecetsvaval a ^{14}C-vel jelölt PMS-szubtilizinről a radioaktivitást eltávolítani. A fehérje tehát most is — mint annyi más esetben — az egyszerű modellvegyületekétől eltérő reakciókészséget mutat. Ennek lehet pl. térbeli oka: a PMS-csoport aromás gyűrűje megakadályozza, hogy a tioecetsav hozzáférjen a szulfonilcsoport által elektrofillé tett szénatomhoz. Az is lehetséges, hogy a fehérje az aktív centrum környékén erősen negatív töltésű, és az elektrosztatikus taszítás gátolja a reakciót. A p_H csökkentésével nemcsak a fehérje töltése lesz pozitívabb, hanem a fehérje szerkezetében is változás következik be, a szerkezet tömörsége megszűnik, fokozatosan lazábbá válik.

Az 1. ábra különböző körülmények mellett pH 5,2-nél mutatja a PMS-csoport távozását a fehérjétől. Láthatjuk, hogy itt kisfokú spontán hidrolízissel kell számolnunk. Ez a proton-katalizálta hidrolízis azonban lényegesen lassúbb, mint a tiolecetsav jelenlétében végbemenő reakció. A 0,7 m tioecetsav koncentráció ugyanakkor megnöveli a reakcióelegy ionerősségét. Az ionerősség növekedése viszont — mint azt a NaCl hatása mutatja — gátolja a

PMS-szubtilizin hidrolízisét és ezáltal a tioecetsavval történő reakció számára teremt kedvezőbb feltételeket.

E kísérleti feltételek mellett sikerült a PMS-csoportot a fehérjéről eltávolítanunk. A képződött acetil-tiolszubtilizint pH 7,0-es foszfát pufferben történő gélfiltrálással izoláltuk a reakcióelegyből. A szintézis folyamán képződött acetil-tiolszubtilizin tulajdonképpen azonos a katalízis folyamán fellépő intermedier acilenzimmel, amiről az előzőekben már volt szó. Amennyiben tehát a tiolszubtilizin aktív enzim, az acetilcsoportnak enzimatikusan le kell hidrolizálnia az SH-csoportról. Az acetilenzim hidrolízise valóban meg is történik.



1. ábra

Az ily módon előállított tiolszubtilizint analitikai vizsgálatnak vetettük alá, ami azt bizonyította, hogy a PMSF-dal, majd ezt követően a tioecetsavval történő reakció folyamán a szubtilizin reakcióképes szerin oldallánca ciszteinné alakul át (I. táblázat).

Az N-transzfahéjsavas imidazol az aktív észterekhez hasonlóan jó acilező szer. Specifikusan reagál a különböző hidrolitikus enzimek reakcióképes szerin, ill. cisztein oldalláncával. A képződő O-fahéjsavas származékok abszorpciós

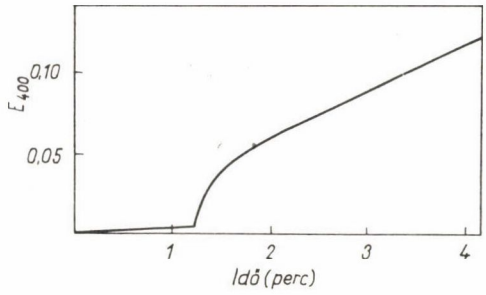
I. táblázat

Szubtilizin és tiolszubtilizin összehasonlítása

Meghatározás	Szubtilizin	Tiolszubtilizin
Fahéjsavas enzim λ_{max}—a VS. enzim	289	310
Tiolcsoport/mól enzim PCMB titrálás alapján	0,1	0,85—0,90
Ciszteinsav/mól enzim	0,096	0,80

maximuma lényegesen kisebb hullámhossznál van, mint az S-fahéjsavas származékoké. Hasonlóképpen viselkednek az egyszerű modellvegyületek is, mint az N-acetil-szerin vagy a cisztein fahéjsav származéka. A táblázatból láthatjuk, hogy a szubtilizin, ill. a tiol szubtilizin abszorpciója ezzel összhangban 289, ill. 310 mμ-nál mutat maximumot.

A p-klór-merkuri-benzoát (PCMB) tiolvegyületekkel meglehetősen specifikusan reagál és a kialakuló S—Hg kötés 250 mμ-nál jól mérhető abszorpció növekedést okoz, amit az SH-csoportok kvantitatív meghatározására használ tunk fel. E módszerrel a szubtilizinben 0,1 ekv.-nél kevesebb, míg a tiolszubtilizinben 0,85—0,90 ekv. SH-csoportot tudunk kimutatni. Ez arra mutat, hogy a szerin—cisztein átalakulás közel kvantitatív, hiszen a kiindulási szubtilizin 0,9 ekv. PMS-csoportot kötött meg.



2. ábra

A PCMB-vel végzett mérés csak az SH-csoport, nem pedig a cisztein jelenlétét bizonyítja. Ciszteint egyértelműen a fehérje-aminosav hidrolizátumában tudunk kimutatni. Ezt általában perhangyasavas oxidáció után ciszteinsav formájában mérik, mivel a fehérje hidrolízise folyamán a ciszteinsav a ciszteinnel ellentétben stabilis. A táblázatból láthatjuk, hogy az aminosavanalízis — a PCMB meghatározással jó összhangban — bizonyítja, hogy valóban cisztein keletkezett a reakció folyamán, a szerin-enzimet SH-enzimmé alakítottuk át.

Az enzimológus számára most válik érdekessé a kérdés: miképpen változott meg az enzim aktivitása az átalakítás következtében. Szubsztrátumként NPA-t használtunk, amelynek hidrolízisénél a felszabaduló színes nitrofenolátion spektrofotometriásan jól követhető (2. ábra).

Mind a szubtilizin, mind a tiol-szubtilizin hasonló jellegű görbe szerint hidrolizálja a NPA-t. A 2. ábrán a tiol-szubtilizin aktivitását ábrázoltuk. A görbe kezdeti szakasza a NPA spontán hidrolízisét mutatja. Az enzim hozzáadásakor hirtelen nitrofenolátion felszabadulást figyelhetünk meg, ami a gyorsabb acetil-enzim képződés következménye. Ezt követi a görbe lineáris, 0-adrendű szakasza, ahol az acetil-enzim folyamatos hidrolízise és újraképződése

játszódik le, ami a lassúbb, tehát a sebesség-meghatározó dezacetileződésre jellemző.

Az SH-csoporttal reagáló PCMB legalább 95%-ban gátolja a tiolszubtilizinnel történő hidrolízist, ugyanakkor hatástalan a szubtilizin aktivitására. Ez azt bizonyítja, hogy a tiolszubtilizin hidrolitikus aktivitása nem valamilyen szennyeződés következménye, hanem valóban az SH-csoport közreműködésével lejátszódó folyamat (3. reakcióséma).

$$E + S \underset{}{\overset{K_m}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_{cat}} E + P \tag{4}$$

$$V = k_{cat}\,[ES] \tag{5}$$

$$V_{max} = k_{cat}\,[E_0] \text{ ha } [E_0] = [ES] \tag{6}$$

$$K_m = \frac{[E]\,[S]}{[ES]} \tag{7}$$

$$V = \frac{k_{cat}}{K_m}\,[E]\,[S] \tag{8}$$

3. reakcióséma

A továbbiakban a szubtilizin és a tiol-szubtilizin által katalizált NPA hidrolízis kinetikai analízise alapján a mechanizmust és a működésben résztvevő csoportok tulajdonságát vizsgáljuk meg. Az enzimreakciók kinetikáját MICHAELIS és MENTEN elmélete alapján értelmezzük. E szerint az enzimreakció első lépéseként egyensúlyra vezető folyamatban enzim-szubsztrátum (ES) komplex alakul ki, amely k_{kat} sebességi állandóval alakul át termékké az enzim regenerálódása közben. Az elmélet azon a megfigyelésen alapszik, hogy enzimreakcióknál a szubsztrátum-koncentráció növelésével nem növekszik arányosan a reakciósebesség, hanem telítési értékhez tart. A reakciósebességet ugyanis az ES komplex koncentrációja határozza meg ($v = k_{kat}\,ES$). Amikor a reakcióelegyben levő enzim $[E_0]$ teljes mennyisége ES komplex formában van jelen, vagyis ha az enzim telítve van szubsztrátummal, akkor a reakció maximális sebességgel megy ($v_{max} = k_{kat}\,[E_0]$, ha a reakcióelegybe tett enzim koncentrációja $E_0 = ES$).

Az ES komplex képződése egyensúlyra vezető folyamat, és az egyensúlyi állandó a Michaelis-állandóval (K_m) lesz egyenlő, feltéve, hogy az ES komplex továbbalakulásának a sebessége elhanyagolható keletkezésének sebességéhez képest, ami az enzimreakcióknál általában fennáll:

$$K_m = [E][S]/[ES];$$

ha ebből ES-t kifejezzük és a

$$v = k_{kat}\,[ES]$$

egyenletbe helyettesítjük,

$$v = (k_{kat}/K_m)[E][S]$$

egyenletet kapjuk, amelyben a k_{kat}/K_m a másodrendű reakció sebességi állandóját jelenti.

A Michaelis-állandót (K_m) és a sebességi állandót (k_{kat}) Lineweaver-Burk módszerével könnyen meghatározhatjuk

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} \begin{matrix} ES' \\ + \\ P_1 \end{matrix} \xrightarrow{k_3} E + P_2 \tag{9}$$

$$E + S \overset{K_m}{\rightleftharpoons} ES \xrightarrow{k_{cat}} E + P_1 + P_2 \tag{10}$$

$$V = \frac{k_{cat}}{K_m} [E] [S] = k_2 [ES] = k_3 [ES'] \tag{11}$$

4. reakcióséma

A hidrolitikus enzimek reakciója bonyolultabb folyamat, mint amit Michaelis—Menten sémája leír (4. reakcióséma). Itt ugyanis az ES komplex nem bomlik közvetlenül a produktumra, hanem előbb acil-enzim keletkezik és felszabadul a P_1, majd az acilenzim hidrolizál szabad enzimre és P_2-re. Ha pl. a NPA hidrolízisét vizsgáljuk, az ES komplexből acetil-enzim és p-nitrofenol keletkezik, majd az acetil-enzimből ecetsav és szabad enzim képződik. A k_2 tehát az acetilezés, a k_3 pedig a dezacetilezés sebességi állandóját jelenti.

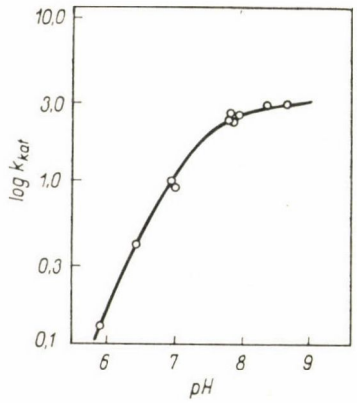
Ezt az egyenletet a Michaelis—Menten-séma szerint kifejezve [(10) egyenlet] meghatározhatjuk a k_{kat} és a K_m értékét. A k_{kat} ebben az esetben a k_2-vel vagy a k_3-mal lesz egyenlő, ha vagy az acetilezés, vagy a dezacetilezés lényegesen lassúbb, tehát sebesség-meghatározó folyamat. Előbb már láttuk, hogy az NPA-nak mind a szubtilizin, mind a tiolszubtilizin esetében történő hidrolízise kezdetén hirtelen p-nitrofenol felszabadulást figyelhetünk meg. Ez a gyors acetil-enzim képződésnek felel meg, s csak ezután folytatódik a reakció lineárisan, amint azt a lassúbb dezacetilezés megszabja. A k_{kat} meghatározása tehát gyakorlatilag a szubtilizin, ill. a tiolszubtilizin dezacetilezésének a sebességi állandóját adja meg.

Ha valamelyik folyamat (részfolyamat) sebességi állandója függ a p_H-tól, ez azt jelenti, hogy az adott folyamathoz az enzimnek vagy a szubsztrátumnak olyan funkciós csoportja szükséges, amelyik a feladatát csak vagy disszociált, vagy disszociálatlan állapotban tudja ellátni. A disszociációs állandó vagy másképpen a funkciós csoport p_K-jának meghatározásával magára a csoportra következtethetünk, hiszen a karboxil-, amino-, imidazol- vagy SH, csoport más és más jellemző p_K-val rendelkezik.

Ha a szubsztrátumnak a vizsgált p_H intervallumban nincsen disszociációs csoportja, kimutatható, de könnyen be is látható, hogy a k_3 p_H-függésénél talált p_K az *acetilenzimben* jelenlevő, a dezacetilezésben szerepet játszó csoportra lesz jellemző. Az adott részfolyamat sebessége ugyanis ES'-től függ. Hasonlóan a k_2 p_H-függéséből az *enzim—szubsztrátum* komplexnek arra a cso-

portjára következtethetünk, amelyik az acetilezéshez szükséges. Végül a *szabad enzim* disszociációs csoportját a k_{kat}/K_m p_H-függése alapján határozhatjuk meg. Az előbb levezetett egyenlet szerint [(8) egyenlet] ugyanis a szabad enzimből történő átalakulás sebességi állandója: k_{kat}/K_m.

Általánosságban a kapott p_K éppúgy jellemző lehet a szubsztrátumra is, mint az enzimre. Jelen esetben azonban az NPA nem rendelkezik disszociációs csoporttal a vizsgált pH intervallumban, s így a meghatározandó p_K értéke feltétlenül az enzim valamelyik funkciós csoportjára lesz jellemző. E meggondolások alapján egyes hidrolitikus enzimeknél kimutatták, hogy mind



3. ábra

az acetilezés, mind a dezacetilezés folyamatában egy kb. 7-es p_K-jú csoport vesz részt, ami a hisztidinre jellemző. A hisztidin szerepét más független módszerekkel is igazolták.

A 3. ábra a szubtilizin által katalizált NPA hidrolízis k_{cat} logaritmusának p_H-függését mutatja. Hasonló jellegű görbét kapunk a tiolszubtilizin esetében is. A görbe alapján meghatározhatjuk a k_{kat}(lim)-et, vagyis azt a k_{kat} értéket, amelyik a p_H növelésénél már nem változik. Ugyancsak meghatározhatjuk annak a funkciós csoportnak a p_K-ját, amelyik a reakcióban részt vesz. Ez 7 körüli értéket mutat, ami a hisztidinre jellemző (II. táblázat).

II. táblázat

Szubtilizin és tiolszubtilizin által katalizált NPA hidrolizis

Enzim	k_{cat}(lim) sec^{-1}	pK	$\frac{k_{cat}\ (lim)}{K_m}$ $M^{-1}sec^{-1}$	pK
Szubtilizin	$3{,}1 \cdot 10^{-1}$	7,27	680	7,3
Tiolszubtilizin	$9{,}3 \cdot 10^{-3}$	7,15	570	...

A II. táblázatban összegeztük az NPA hidrolízisére vonatkozó adatokat. Láthatjuk, hogy a k_{kat}(lim), ami a dezacetilezés sebességi állandójának felel meg, a tiolszubtilizin esetében mintegy harmincszor kisebb, mint az eredeti OH-enzimnél. Mindkét *acetil-enzimben* részt vesz azonban egy feltehetően azonos funkciós csoport, amely a p_K alapján hisztidinnek felel meg. Ugyancsak hisztidin szükséges a szabad szubtilizin működéséhez, amit a k_{kat}/K_m pH-függése alapján határozhatunk meg. A *szabad tiolszubtilizinben* azonban nem található meg ez a csoport. Az 5,5—9,5 p_H-intervallumban a k_{kat}/K_m nem függ a hidrogénion-koncentrációtól, hanem a limesznek megfelelő értéket adja, vagyis a hisztidin, ha szükséges a szabad enzim működéséhez, 5,5-nél kisebb pK-jú. Valóban, a k_{kat}/K_m értéke 5,5-nél kisebb p_H-nál csökkenni kezd, a fehérje kicsapódása miatt azonban a p_K nem határozható meg.

A jelenséget megmagyarázhatjuk, ha feltételezzük, hogy a szabad enzimben az SH-csoport és a hisztidin között H-híd van. A hidrogénkötésben levő hisztidin nehezebben, vagyis nagyobb hidrogénion-koncentrációnál képes a protonnal kapcsolódni, hiszen a protont felvevő nitrogénatomját az SH hidrogénje leköti. Az pedig, hogy a hisztidin csak nagyobb hidrogénion-koncentrációnál tud protont felvenni, azt jelenti, hogy a p_K-ja kisebb lesz. Ugyanakkor a dezacetilezésnél a normális p_K-t találjuk a tiol-szubtilizin esetében is, mivel az S-acetilenzim képződésekor a hidrogénhíd felbomlik.

Míg a k_{kat} a tiol-szubtilizinnél lényegesen kisebb, mint a natív enzim esetében, a k_{kat}/K_m értéke a kísérleti hibahatáron belül mindkét enzimnél megegyezik. Mint az előbbiekben láttuk a k_{kat}/K_m a szabad enzim és a szubsztrátum reakciójának másodrendű sebességi állandója. Ez a közel sztöchiometrikus reakció esetén az acil-enzim képződésre jellemző, hiszen a reakció folyamán az acil-enzim mennyiségével ekvivalens p-nitrofenol felszabadulását mérjük. Az acil-enzim képződés tehát mindkét enzimnél hasonló sebességgel megy végbe, sőt kisebb p_H-nál a tiolszubtilizin acetileződése a nagyobb sebességű folyamat, mivel a szubtilizin reakciósebessége a hisztidin protonálódása következtében jelentősen csökken.

III. táblázat

Fahéjsavas enzim dezacileződése

Fahéjsavas-enzim	k_3(lim) sec^{-1}	pK	$\frac{k_3^{H_2O}(lim)}{k_3^{D_2O}(lim)}$
Szubtilizin	$2{,}11 \cdot 10^{-1}$	8,05	2,5
Tiolszubtilizin	$4{,}31 \cdot 10^{-4}$	7,50	2,86

A k_3 sebességi állandót az NPA hidrolízis esetében közvetve a k_{kat} állandó alapján számítottuk. A dezacetilezés sebességi állandóját, k_2-at közvetle-

nül is mérhetjük. Ehhez a fahéjsavas enzimet kell előállítanunk, amelynek 300 mμ körül abszorpciós maximuma van, s így a bomlást spektrofotometriásan követhetjük. A fahéjsavas enzim könnyen előállítható, ha az enzimet kisebb p_H-nál feleslegben levő fahéjsavas-imidazollal inkubáljuk, és a fehérjét gélfiltrálással izoláljuk a reakcióelegyből. Láthatjuk a III. táblázatból, hogy a fahéjsavas enzim dezacileződése a tiolszubtilizin esetében sokkal lassúbb folyamat. Míg az NPA hidrolízisénél a különbség mintegy harmincszoros volt, itt kb. 500-szoros. Felmerül a kérdés, hogy a lassú folyamat az aktív centrum csoportjainak közreműködésével megy-e végbe, vagy egyszerűen hidroxilionnal történő hidrolízisről van szó. A folyamat p_H függése a hidrolízis enzimatikus voltát bizonyítja.

Érdekes, hogy mindkét fahéjsavas enzim hidrolízisének p_K-ja nagyobb, mint azt az acetil-enzim hidrolízisénél észleltük. Hasonló jelenséget kimotripszinnél is megfigyeltek, de ennek pontos oka nem ismert.

A fahéjsavas-enzim hidrolízisének enzimjellegét támasztja alá a deutériumeffektus is. Azok a kémiai reakciók, amelyekben a protonátvitel a sebességmeghatározó folyamat, nehézvízben 2—3-szor kisebb sebességgel mennek végbe Láthatjuk, hogy ez az effektus mind a szubtilizin, mind a tiolszubtilizin dezacilezésénél jelentkezik, tehát mindkét hidrolízis protonátvitellel kapcsolatos, ami feltehetően a kimotripszinhez hasonlóan hisztidin közreműködését igényli.

A fenti vizsgálatok tehát azt mutatják, hogy a tiolszubtilizin hasonló mechanizmus szerint működik, mint a szubtilizin. Az oxigénatomnak a nem sokkal nagyobb kénatomra való kicserélése azonban a katalízis sebességének lényeges csökkenését eredményezi. Nem dönthető el, hogy az aktivitás csökkenését a kénatom nagyobb térigénye vagy egyéb sajátsága okozza-e. Az a megfigyelés, hogy a tiolcsoport lényegesen jobb nukleofil és legalább olyan jó távozó csoport, mint az OH-csoport, azt a lehetőséget valószínűsíti, hogy a 0,4 Å-mel nagyobb sugarú kénatom döntően megváltoztatja az aktív centrum háromdimenziós szerkezetét.

Ugyanakkor új tulajdonság lép fel a tiolszubtilizin esetében: az SH és a hisztidin közötti hidrogénhíd képződés. Ennek eredménye, hogy kisebb p_H-nál az acil-enzim képződés a tiol-enzimnél nagyobb sebességgel megy végbe, mint a természetes enzim esetében, vagyis a katalízis egyik részfolyamata a mesterséges enzimnél jelentősebb.

Összefoglalva: A természetben előforduló mutáció következtében a bioszintézis során a fehérjékben egyes aminosavakat más aminosav helyettesíti. Munkánk során első ízben sikerült viszonylag nagy molekulasúlyú fehérjében mesterséges mutációt előidéznünk, ami — szemben a véletlenszerű természetes mutációval — irányított folyamat. A tiolszubtilizin egyben az első — természetben elő-nem-forduló — mesterséges enzim, ami azt mutatja, hogy az aktív centrumban létrehozott finom változtatás messzemenően kihat a katalízisre. Talán éppen erre vezethető vissza, hogy a természetben nem találunk olyan

enzimet, amelynél a mutácó során a funkciós csoportot hordozó aminosav kicserélődése megtörtént volna.

IRODALOM

1. Polgár L., Bender M. L.: Biochemistry **6,** 610 (1967)
2. Photaki I., Bardakos V.: J. Am. Chem. Soc. **87,** 3489 (1965)
3. Zioudrou C., Wilchek M., Patchornik A.: Biochemistry **4,** 1811 (1965)

AZ OSZTÁLY HÍREI

Az Akadémia az 1967. évi Nagygyűlését május 2-től 5-ig tartotta. A Közgyűlés május 2-án de. lezajlott nyilvános ülésén RUSZNYÁK ISTVÁN akadémikusnak, az Akadémia elnökének megnyitója után ERDEY-GRÚZ TIBOR akadémikus, az Akadémia főtitkára terjesztette elő az Elnökség beszámolóját. Az ülésen felszólalt AJTAI MIKLÓS miniszterelnök-helyettes. Sor került ezután az akadémiai aranyérem és az akadémiai díjak átadására. A kémikusok közül WOLFRAM ERVIN, a kémiai tudományok doktora az akadémiai díj I. fokozatában és TÉTÉNYI PÁL, a kémiai tudományok doktora az akadémiai díj II. fokozatában részesült.

A Kémiai Tudományok Osztálya nyilvános ülését május 2-án du. tartotta meg, amelyen az Osztályvezetőség beszámolója és a beszámoló vitája hangzott el.

Az Osztály a Biológiai Tudományok Osztályával közösen május 4-én „Peptidkémiai Kutatások" címmel tudományos ülésszakot rendezett. Az ülést STRAUB F. BRUNÓ akadémikus, a Biológiai Tudományok Osztálya titkára vezette és azon öt — élénk vitával kísért és nagy elismeréssel fogadott — előadás hangzott el, amelyet lapunk más helyén közlünk.

A Közgyűlés május 5-én tartott zárt ülésén a következő három évre az Akadémia elnökévé RUSZNYÁK ISTVÁN akadémikust, főtitkárává pedig ERDEY-GRÚZ TIBOR akadémikust választotta meg. Az Osztály területén LENGYEL BÉLA levelező tagot rendes taggá, PUNGOR ERNŐT, a kémiai tudományok doktorát és HOLLÓ JÁNOST, a kémiai tudományok doktorát levelező taggá választották.

*

Az Osztályvezetőség 1967. május 16-án ülést tartott, amelyen értékelte az Osztály kutatóhelyeinek 1966. évi beszámolóit és elfogadta az ezek alapján az Elnökség számára készített összefoglaló beszámolót. A vita során megállapítást nyert, hogy — bár az egyes kutatóhelyeknek az új Elnöki Utasítás alapján készített beszámolói még mutattak szerkezetükben és felfogásukban eltéréseket — a tapasztalatok alapján remélhető, hogy a beszámoló jelentések a jövőben tovább javíthatók és egyre reálisabb képet nyújthatnak majd a kutatóhelyek munkájáról.

Az Osztályvezetőség elhatározta, hogy könyv alakban kiadja a Kémiai Elnevezések, Jelölések és Helyesírás Szabályzatát, amely az 1961-ben az Osztályközleményekben megjelent hasonló szabályzatból kiindulva tartalmazni fogja az azóta bekövetkezett kiegészítéseket és módosításokat is. A munkára az Osztályvezetőség megfelelő munkabizottság szervezésére hozott határozatot, amelynek elnökéül a korábbi nómenklatúra bizottság volt elnökét, ERDEY-GRÚZ TIBOR akadémikust kérte fel.

Az Osztályvezetőség tudományos szempontból véleményezte az Osztályhoz áttett egyetemi tanári és docensi pályázatokat.

Az Osztályvezetőség tudomásul vette, hogy PUNGOR ERNŐ levelező tagot az Analytical Letters szerkesztője a szerkesztőségben való közreműködésre kérte fel.

*

Osztályülés. Az Osztály 1967. június 6-án tartott ülésén megválasztotta a következő három éves ciklusra az új Osztályvezetőséget. Az Osztályvezetőség tagjai:

LENGYEL BÉLA akadémikus, osztálytitkár
ERDEY LÁSZLÓ akadémikus
GERECS ÁRPÁD akadémikus
KORACH MÓR akadémikus
POLINSZKY KÁROLY levelező tag

SCHAY GÉZA akadémikus
VAS KÁROLY levelező tag
Az Elnökség képviseletében:
ERDEY-GRÚZ TIBOR akadémikus
Tanácskozási jogú tagok:
HARDY GYULA, a kémiai tudományok kandidátusa
MÁRTA FERENC, a kémiai tudományok doktora
TÉTÉNYI PÁL, a kémiai tudományok doktora.

A választást az Elnökség 1967. június 27-i ülésén megerősítette.

Az Osztály tudomásul vette, hogy az Elnökség hozzájárult az Élelmiszerkémiai Kutató Csoport szervezéséhez, valamint a Reakciókinetikai Kutató Csoportnak Gázreakciókinetikai Kutató Csoporttá és Oldatreakciókinetikai Kutató Csoporttá való átszervezéséhez, amelyek közül az első a József Attila Tudományegyetem (JATE) Általános és Fizikai Kémiai Tanszékén, a második a JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén fog működni.

Az Osztály ezután az Osztály folyóirataival, az Acta Chimicával és a Kémiai Közleményekkel kapcsolatos szerkesztőségi ügyeket tárgyalt.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1967. április 14-én tartott ülésén az opponensi vélemények alapján megvitatta az MTA Alkaloidkémiai Kutató Csoportja, az MTA Antibiotikum Kémiai Kutató Csoportja, az MTA Peptidkémiai Kutató Csoportja, az MTA Petrolkémiai Kutató Csoportja, valamint a Pécsi Orvostudományi Egyetem Kémiai Intézete 1966. évi beszámolóit, és azokat elfogadta. A Bizottság foglalkozott az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete keretében létesítendő Szerves Kémiai Osztály beruházási programjában végrehajtott változtatásokkal és a vita alapján javaslatot tett a beruházási programban szereplő létszám növelésére.

A május 19-én tartott ülésen a Szerves Kémiai Bizottság MARKÓ LÁSZLÓ kutatócsoportvezető: „A hazai petrolkémiai alapkutatás a szakterület fejlődésének tükrében" című vitaindító előadása alapján a petrolkémiai alapkutatás helyzetét vitatta meg.

*

A Radiokémiai Bizottság 1967. április 17-i ülésén az opponensi vélemények alapján megvitatta és elfogadta az MTA Izotóp Intézete 1966. évi beszámolóját, valamint az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetének a Bizottság hatáskörébe tartozó témákkal kapcsolatos 1966. évi beszámolókat.

*

A Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság az 1967. április 24-i ülését az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetében tartotta és az ülés keretében megtekintette az intézet szervetlen és analitikai kémiai jellegű laboratóriumait. A Bizottság ülésén az opponensi vélemények alapján megvitatásra került az MTA Műszaki Analitikai Kémiai Kutató Csoportja és a MTA Kvantitatív Kémiai Kutató Csoportja 1966. évi tudományos munkájáról szóló beszámoló. BECK MIHÁLY, a Koordinációs Kémiai Munkabizottság elnöke a munkabizottság eddigi munkájáról és jövőbeni terveiről számolt be.

*

A Szerves Kémiai Bizottság előadói ülésein elhangzott előadások:

1967. március 28-án:

VINKLER ELEMÉR, LÁZÁR JÁNOS, MÓD LÁSZLÓ: A Millon-reakció lefutásával kapcsolatos vizsgálatok

LEMPERT KÁROLYNÉ: Vizsgálatok az 1,5-diketonok körében

1967. április 25-én:

MOLNÁR ÁRPÁD, KOVÁCS KÁLMÁN, BARTÓK MIHÁLY: 1,3-amino-alkoholok és származékainak termikus és katalitikus átalakítása

HORNYÁK GYULA, DOLESCHALL GÁBOR, NYITRAI JÓZSEF, LEMPERT KÁROLY: Adatok az 1,2,4-triazin kondenzált származékainak kémiájához

1967. május 30-án:

ALKONYI ISTVÁN, SZABÓ DÉNES: 1, 1,3-trimetil-butadién-2-karbonsav szintézise és dién komponensként való alkalmazása

CSŰRÖS ZOLTÁN akadémikus, DEÁK GYULA, GYURKOVICS IDA, HARASZTI ELEMÉRNÉ, HOLLY SÁNDOR, TÖRÖK LÁSZLÓNÉ, ZÁRA DÉNESNÉ: Vizsgálatok Lewis-savas komplexekkel.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1967. VI. 13. — Terjedelem: 13,75 (A/5) ív, 44 ábra

67. 63989 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ВЕНГЕРСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ЗА 1967 Г.

Открытое заседание Отделения Химических Наук

Лендьел, Б.: Отчет руководства Отделения 137
Приложения к отчету руководства Отделения 158
Выступления к отчету руководства Отделения 196
Брукнер, Дь.: Осведомительный обзор отечественных работ в области химии пепетидов 209
Медзихарски, К., Баюс, Ш. и *Кишфалуди, Л.:* Адренокортикотропное влияние полипептидов и полный синтез кортикотропина, находящегося в организме человека 219
Секерке, М.: Производные пептидов, содержащие цитоактивные группы 235
Кайтар, М.: Изучение конформации γ-полиглутаминовой кислоты методом дисперсии оптического вращения 251
Полгар, Л.: Превращение субтилизина в новый энзим 279
Новости Отделения Химических Наук 291

CONTENTS

GENERAL ASSEMBLY OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, 1967

Public session of the Department of Chemical Sciences

Lengyel, B.: Report of the Board of the Department of Chemical Sciences 137
Appendix to the Report of the Board of the Department of Chemical Sciences 158
Discussion of the Report 196

Lectures of the Scientific Session "Researches into Peptide Chemistry"

Bruckner, Gy.: Survey of Hungarian researches into peptide chemistry 209
Medzihradszky K., Bajusz, S. and *Kisfaludy, L.:* Total synthesis of polypeptides of adrenocorticotrop effect and of human corticotropine 219
Szekerke, M.: Peptide derivatives containing citoactive groups 235
Kajtár, M.: Investigation of the conformation of γ-polyglutamic acid by the method of optical rotation dispersion 251
Polgár, L.: Conversion of subtilysine into a new enzyme 279
News of the Department of Chemical Sciences 291

30,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA 1967. ÉVI NAGYGYŰLÉSE

A Kémiai Tudományok Osztályának nyilvános osztályülése

Lengyel Béla: Az Osztályvezetőség beszámolója 137

Melléklet az Osztályvezetőség beszámolójához 158

Hozzászólások az Osztályvezetőség beszámolójához 196

Nagy Ferenc 196

Schay Géza 199

Freund Mihály 201

Szántay Csaba 201

Lőrinc Imre 203

Tüdős Ferenc 204

Lengyel Béla válasza a hozzászólásokra 205

A „Peptidkémiai Kutatások" c. tudományos ülésszak előadásai

Bruckner Győző: Tájékoztató a hazai peptidkémiai kutatásokról 209

Medzihradszky Kálmán, Bajusz Sándor és *Kisfaludy Lajos:* Adrenokortikotrop hatású polipeptidek és az emberi kortikotropin teljes szintézise 219

Szekerke Mária: Citoaktív csoportokat tartalmazó peptidszármazékok 235

Kajtár Márton: γ-Poliglutaminsav konformációjának vizsgálata az optikai rotációs diszperzió módszerével 251

Polgár László: Szubtilizin átalakítása új enzimmé 279

Az Osztály hírei 291

Megjelent 1967. szeptember 25-én

Index: 26.497

Kémiai Közlemények

28 kötet 3

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1967

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

28. KÖTET 3. SZÁM

Szerkeszti

LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

BOGNÁR REZSŐ, BRUCKNER GYŐZŐ, CSŰRÖS ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, ERDEY-GRÚZ TIBOR, FÖLDI ZOLTÁN, FREUND MIHÁLY, GERECS ÁRPÁD, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, KISS ÁRPÁD, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PROSZT JÁNOS, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

Technikai szerkesztők

FINÁLY ISTVÁN és CSÁKVÁRI BÉLA

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában négy füzetből áll. Évente általában két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló értekezések, az Osztály és Bizottságai munkájáról szóló beszámolók és értékelések, egy-egy intézmény kutatómunkájáról szóló összefoglaló ismertetések, tanulmányúti beszámolók, könyvbírálatok stb. kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 26. kötet 461—462. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest VIII. Múzeum körút 6—8. címre kell beküldeni.

A kiadó a szerzőnek díjtalanul küld ötven különlenyomatot.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként belföldi címre 40 forint, külföldi címre 60 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (Budapest V. Alkotmány u. 21. Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 05-915-111-46), külföldi megrendelések a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat (Budapest I. Fő utca 32. — Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 43-790-057-181) útján eszközölhetők.

A MAGYAR KÉMIAI ELNEVEZÉS ÉS HELYESÍRÁS SZABÁLYAI

(megjelentek az MTA Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei 17. kötet, 1—4. számában 1962-ben) kiegészítésre és új kiadásra kerül.

A kiegészítés — *az alapelvek változatlanul hagyása mellett* — tartalmazni fogja a Tiszta és Alkalmazott Kémia Nemzetközi Uniója (IUPAC) által 1962 óta jóváhagyott nómenklatúrát, valamint más, az eddig még magyarul nem szabályozott kémiai jelölési és helyesírási kérdéseket.

Kérjük mindazokat, akiknek a nómenklatúrával és a kémiai helyesírással kapcsolatban a használat során problémáik merültek fel (pl. nem egyértelmű fogalmazás, elvi ellentmondás, hiányos definíciók, értelemzavaró sajtóhibák, nem szabályozott helyesírási kérdések), észrevételeiket és javaslataikat 1967. december 31-ig írásban közöljék FODOR JÓZSEFNÉval — az MTA Kémiai Tudományok Osztálya Nómenklatúra és Helyesírási Bizottságának a titkárával — (Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszék, Bp., VIII., Puskin u. 11—13.).

DURVA ŐRLEMÉNYEK ÜLEDÉKTÉRFOGATA SZERVES FOLYADÉKOKBAN*

VÁRKONYI BERNÁT
(A József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszéke, Szeged)

Érkezett 1966. november 1-én

1. Bevezetés

A szuszpenziókból létrejövő üledékek szerkezetének és térfogatának vizsgálatával már a múlt század második felében foglalkozni kezdtek [1—5], mégis csak mintegy 30 esztendővel ezelőtt sikerült kimutatni, hogy a diszperz rész és a diszperziós közeg anyagi minőségén kívül elsősorban a részecskék mérete, alakja, felületi sajátságai és a hőmérséklet mérvadó az üledéktérfogat szempontjából [6—12]. Az a kérdés azonban, hogy a diszperz résznek és a diszperziós közegnek milyen fizikai-kémiai tulajdonságai jutnak kifejezésre a különböző nagyságú üledéktérfogatokban, még a mai napig sem tisztázott. Hasonlóképpen nem ismerjük kielégítően az üledéktérfogatnak a diszperzitásfoktól és hőmérséklettől való függését sem.

Az eddigi legfontosabb eredmények röviden a következőkben foglalhatók össze. BUZÁGH [9] több mint 30 esztendővel ezelőtt kvarcszuszpenziókkal végzett vizsgálatai alapján kimutatta, hogy nem duzzadó és nem peptizálódó tömör részecskéket tartalmazó szuszpenziók esetében párhuzamosság van az adhézió [13] és az üledéktérfogat között: annál nagyobb az üledéktérfogat, minél nagyobb az adhézió. Ez a megállapítás nemcsak vizes közegű szuszpenziókra bizonyult érvényesnek, hanem azokra is, amelyeknek közege valamilyen szerves folyadék. Kimutatta azt is, hogy vizes elektrolit-oldatok esetében az elektromos kettősréteg két jellegzetes tulajdonsága, mégpedig a töltés és a rétegvastagság játszik döntő szerepet az adhézió és az üledéktérfogat szempontjából, vizes nem elektrolit-oldatokban és tiszta szerves folyadékokban pedig elsősorban a lioszférák összetétele, szerkezete és vastagsága mérvadó [14].

BUZÁGH megállapításait később számos szerző megerősítette [15—50]. REHBINDER [19], TALMUD [20], BLOOMQUIST és SHUTT [11], GALLAY és PUDDINGTON [12], KRUYT és SELMS [15], valamint mások [19—38] rámutattak arra is, hogy a víz — elsősorban a vele nem elegyedő diszperziós közegekben — nagymértékben megnöveli az adhéziót és az üledéktérfogatot, úgy-

* Az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságának szegedi ülésszakán 1966. szeptember 6-án elhangzott előadás. A közlemény a szerző kandidátusi értekezésének lényeges részeit tartalmazza.

szintén arra is, hogy a víz hatása aszimmetrikusan poláris vegyületekkel csökkenthető.

Egészen más a helyzet az olyan szuszpenziók esetében, amelyek nagymértékben duzzadó és peptizálódó részecskéket tartalmaznak. Tekintsük pl. a nátrium-montmorillonitot. BUZÁGH [51, 52], valamint HOFMANN és munkatársai [53—55] vizsgálatai szerint a nátrium-montmorillonit tiszta vízben stabilis kolloidoldatot vagy gélt alkot a diszperz rész koncentrációjától függően. Sem az állandó szol, sem pedig a tixotróp gél nem ülepedik mérhető sebességgel, ilyenformán nem beszélhetünk üledéktérfogatról sem. Ha mármost a nátrium-montmorillonitot megfelelő töménységű elektrolit-oldatban szuszpendáljuk, akkor a részecskék koagulálnak és ülepedő szuszpenziót kapunk. Az elektrolit töménységét növelve egyre kisebb és kisebb lesz az üledéktérfogat mindaddig, amíg el nem érünk egy konstans határértéket. Látjuk tehát, hogy éppen fordított a helyzet, mint a nem peptizálódó, tömör részecskék esetében.

Az alkáliföldfém- és hidrogén-montmorillonit-szuszpenziók viszont ugyanúgy viselkednek, mint a tömör részecskéjű szuszpenziók. BUZÁGH [56], valamint HOFMANN és munkatársai [53] szerint koaguláltató elektrolitok hatására előbb nő az üledéktérfogat, majd növekvő koncentrációknál vagy állandó határértéket ér el, vagy pedig csökken. Ez utóbbi esettel két- és háromértékű kationoknál találkozunk.

Fentiekből kiviláglik, hogy az üledéktérfogatra vonatkozóan viszonylag nagyszámú kísérleti adat áll rendelkezésünkre. A vizsgálatokat azonban nem mindig a legszerencsésebb modellanyagokkal és sok esetben nem jól definiált körülmények között végezték, ezért nem meglepő, hogy a kísérleti eredmények olykor egymásnak ellentmondók.

E rövid irodalmi áttekintésből kitűnik az is, hogy szerves közegű kvarc- és montmorillonit-szuszpenziókkal eddig nem végeztek rendszeres üledéktérfogat-vizsgálatokat, pedig mindkét anyag kitűnő modell és a velük végzett vizsgálatok több fontos elvi kérdésre adhatnak választ. A montmorillonit-szuszpenziók üledéktérfogatának vizsgálata előnyös azért is, mert a közeg minőségének, illetőleg összetételének módszeres változtatásával igen széles határok között változtathatjuk a lioszorpciós és adhéziós viszonyokat, s ezáltal a duzzadás és peptizáció mértékét. Egy és ugyanazon modellanyaggal megvalósíthatók tehát mind a tömör részecskéjű, mind pedig a duzzadó és peptizálódó rendszerek, és így megvizsgálhatjuk, hogy az üledéktérfogat változása milyen tényezőkkel mutat párhuzamosságot. Ilyen vizsgálatok egyúttal értékes következtetésekre adhatnak alapot a különböző montmorillonitok duzzadó és peptizálódó képességére vonatkozóan is, aminek közvetlen gyakorlati jelentősége van. Ezért rendszeresen vizsgáltuk az azonos alapanyagból előállított nátrium-, kalcium- és hidrogén-montmorillonit üledéktérfogatát egyfelől víz—alkohol elegyekben, másfelől apoláris és poláris szerves folyadékok elegyeiben.

2. Kísérleti anyagok és módszerek

A kísérleteket polidiszperz kvarccal, valamint komlóskai bentonitból előállított polidiszperz nátrium-, kalcium- és hidrogén-montmorillonittal végeztük [57—62]. A diszperziós közegként alkalmazott folyadékok Chinoin pro analysi minőségű készítmények voltak.

Az üledéktérfogat-vizsgálatokat azonos átmérőjű, 0,1 ml-es beosztású kalibrált kémcsövekben végeztük. A kémcsövekbe minden esetben 3 g kvarcport, illetve 1 g montmorillonitot és 10 ml folyadékot mértünk be. A diszperz részt többszöri rázással szuszpendáltuk a diszperziós közegben, a kémcsöveket függőleges helyzetben 25°-os termosztátba helyeztük, majd néhány hétig tartó ülepítés után észleltük az egyensúlyi üledéktérfogat-értékeket.

A montmorilloniton adszorbeált víz mennyiségét súlyméréssel, a víz oldhatóságát a szén-tetrakloridos alkohololdatokban Karl Fischer-oldattal, a szerves folyadékok határfelületi feszültségét vízzel szemben pedig Donnan-féle sztalagmométerrel határoztuk meg.

3. Kísérleti eredmények és értékelésük

3.1. A kvarcszuszpenziók üledéktérfogata

3.1.1. A kvarc üledéktérfogata víz—alkohol elegyekben

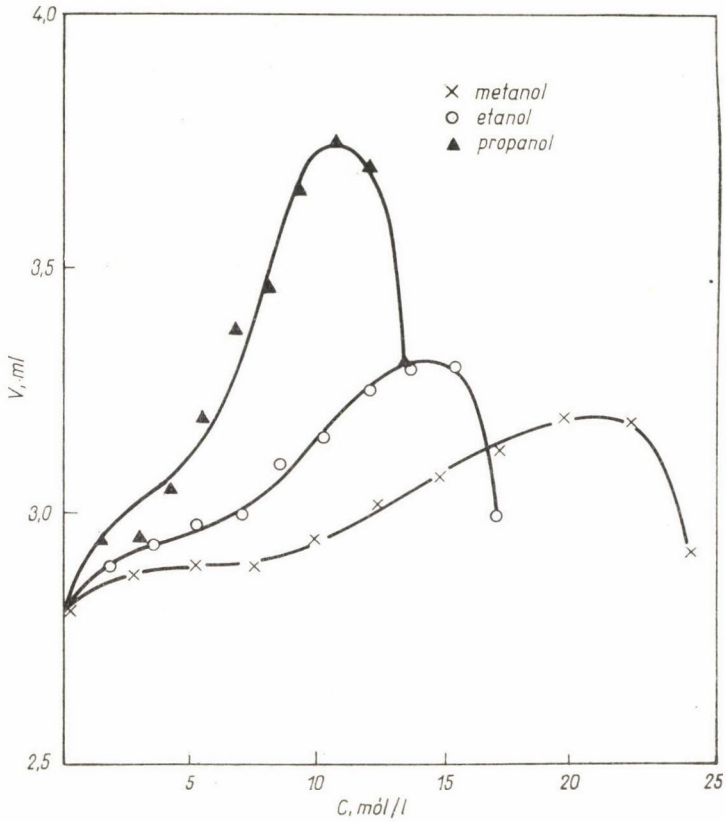
Kísérleti munkánk során először víz—alkohol elegyekben vizsgáltuk a légszáraz polidiszperz kvarc üledéktérfogatát. Az eredményeket az 1. ábra mutatja. Az ábrából kitűnik, hogy a metanol, etanol és propanol vizes oldataiban teljesen hasonló koncentrációfüggést mutat az üledéktérfogat. Az alkoholkoncentráció növelésével mindhárom alkohol esetében előbb S alakú görbe szerint nő az üledéktérfogat — éspedig annál nagyobb mértékben, minél nagyobb az alkohol molekulasúlya —, majd maximumot ér el és csökken. A görbék maximuma 80 V %-nál található.

Ha ezeket a kísérleti eredményeket egybevetjük Buzágh ama adhéziós vizsgálatainak eredményeivel, amelyekhez a szakadási szög mérésével jutott [9, 14, 63, 64], akkor megállapíthatjuk, hogy az üledéktérfogat és az adhézió párhuzamosan változik. Az üledéktérfogat változásában tehát — éppen úgy, mint az adhéziónál — az alkoholok dehidratáló hatása jut kifejezésre.

Elektrolittartalmú oldatokban az ionok is beépülnek az adszorpciós rétegbe. Ebben az esetben tehát számolnunk kell a részecskék elektrokinetikai potenciáljának megváltozásával is [13]. Mivel a kvarcnak tiszta vízben negatív a töltése, várható, hogy az üledéktérfogat szempontjából a kationok játszanak mérvadó szerepet. Az eredmények — amint a 2. ábra mutatja — ezt a várakozást teljes mértékben igazolják. A kationok az értékűség sorrendjében pozitív adszorpciót szenvednek, csökkentik a kvarc negatív töltését, sőt a háromértékű kationok áttöltést is előidéznek. Ennek eredményeként növekvő töménységű nátrium-klorid- és bárium-klorid-oldatban megnövekszik az adhézió és vele az üledéktérfogat, alumínium-klorid-oldatban pedig maximumgörbe szerint változik.

Az elektrolitok hatása nemcsak tiszta vízben, hanem vizes etanol-oldatokban is megmutatkozik (3. ábra). Ebben az esetben azonban a dehidratáló hatás és a töltéscsökkenés következtében fellépő adhéziónövekedés

nagyobb mértékű és így érthető, hogy alkoholtartalmú oldatokban nagyobb az üledéktérfogat, mint vizes oldatokban. A kísérleti eredmények azt bizonyítják, hogy az üledéktérfogat és az adhézió ilyen rendszerekben is párhuzamosan változik [14, 65].



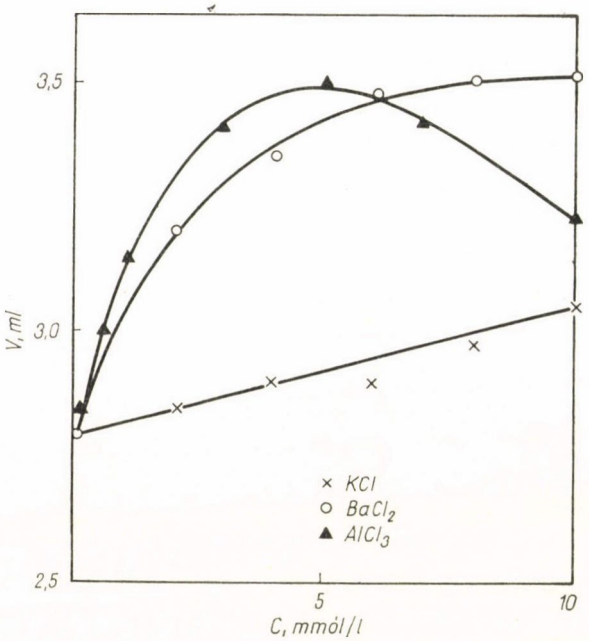
1. ábra. A légszáraz polidiszperz kvarc üledéktérfogata víz—alkohol elegyekben

Ha az alkoholkoncentráció és az elektrolitkoncentráció egyidejű növelésével szélsőségesen megváltoztatjuk a lioszorpciós és töltésviszonyokat — mint pl. vizes etanololdatokban alumínium-klorid esetén —, akkor jellegzetes görbék szerint változik az üledéktérfogat (4. ábra). E görbék menetében szépen megmutatkozik mind az alkohol dehidratáló, mind pedig az elektrolit áttöltő hatása. Az alumínium-klorid koncentrációjának növelésével maximumgörbe szerint változik az üledéktérfogat, és a maximumok a nagyobb etanoltartalmú elegyekben az alumínium-klorid kisebb koncentrációértékei felé tolódnak el. Ugyanilyen változást mutatott ki Buzágh [14, 65] a kvarc adhéziójára.

A kísérleti eredményeket összegezve megállapíthatjuk, hogy vizes és alkoholos elektrolitoldatokban a polidiszperz kvarcszuszpenziók üledéktérfogata az adhézióval párhuzamosan változik.

3.1.2. A kvarc üledéktérfogata vízzel nem elegyedő szerves folyadékokban

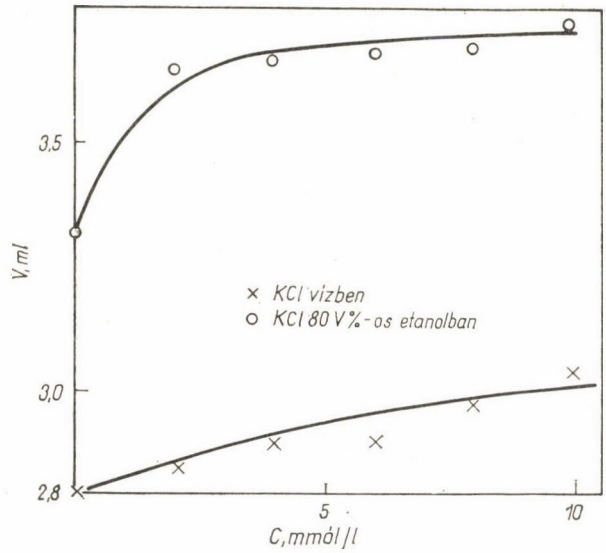
További kísérleteink célja az volt, hogy összefüggést keressünk az üledéktérfogat és a vízzel nem elegyedő diszperziós közeg fizikai tulajdonságai



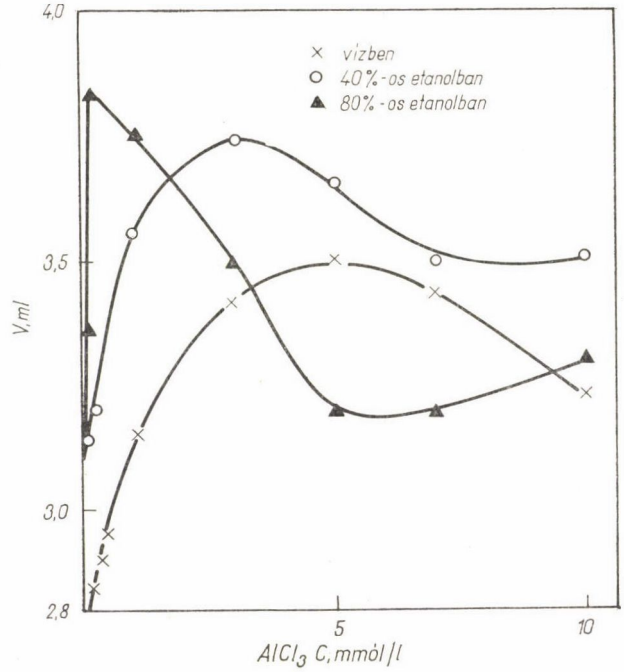
2. ábra. A légszáraz polidiszperz kvarc üledéktérfogata vizes elektrolitoldatokban

között. Elsősorban az a kérdés érdekelt bennünket, hogy kimutatható-e valamiféle kapcsolat a szerves folyadékok poláris sajátságai és az üledéktérfogat között. Ezért megvizsgáltuk a kvarcszuszpenziók üledéktérfogatát néhány vízzel nem elegyedő tiszta (egykomponensű) szerves folyadékban. A vizsgálatokhoz légszáraz polidiszperz kvarcport használtunk. A bemérés ebben az esetben 4 g volt. Az 5. ábrából kitűnik, hogy a közeg dielektromos állandójának növekedésével csökken az üledéktérfogat. A 6. ábrából kitűnik az is, hogy összefüggés van az üledéktérfogat és a szerves folyadék vízzel szembeni határfelületi feszültsége között; a határfelületi feszültség növekedésével nő az üledéktérfogat. A vízzel nem elegyedő szerves folyadékokban a víz oldhatósága sem közömbös. A 7. ábra világosan mutatja, hogy a víz szerves folyadékban való oldhatóságának növekedésével az üledéktérfogat csökken.

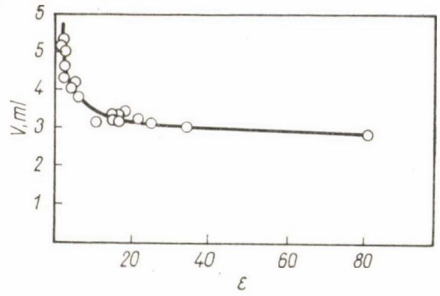
Megvizsgáltuk a kvarcszuszpenziók üledéktérfogatát az alifás alkoholok szén-tetrakloridos oldataiban is. Ezeket a kísérleteket víztartalmú polidisz-



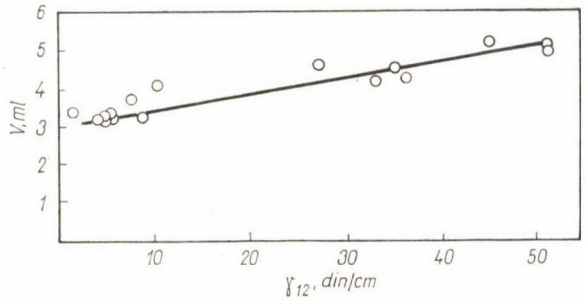
3. ábra. A légszáraz polidiszperz kvarc üledéktérfogata vízben és 80 térf. % etanolt tartalmazó vizes oldatokban a kálium-klorid-koncentráció függvényében



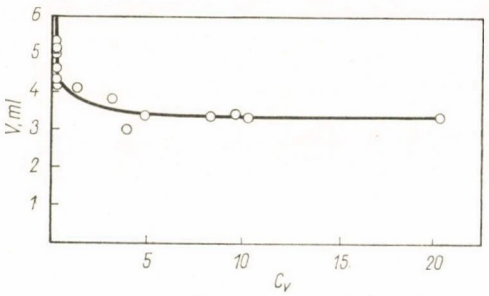
4. ábra. A légszáraz polidiszperz kvarc üledéktérfogata 80 térf. % etanolt tartalmazó vizes oldatokban az elektrolitkoncentráció függvényében



5. ábra. A légszáraz polidiszperz kvarc üledéktérfogata vízzel nem elegyedő szerves folyadékokban a dielektromos állandó függvényében



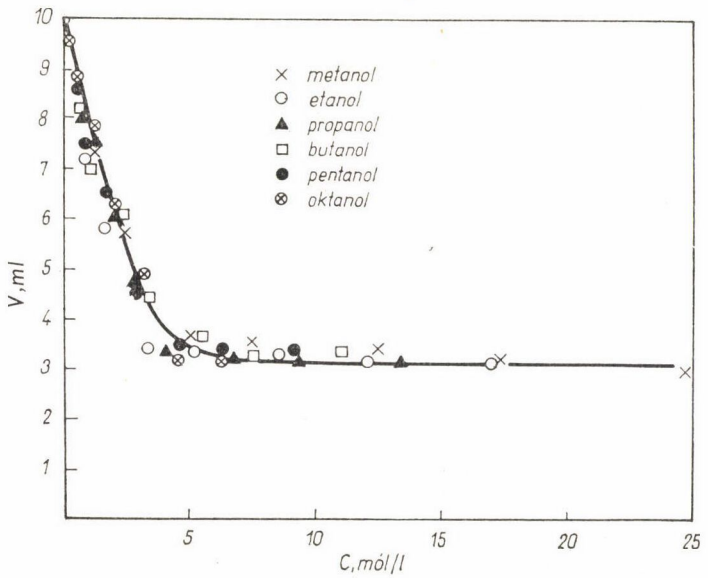
6. ábra. A légszáraz polidiszperz kvarc üledéktérfogata a diszperziós közeg vízzel szembeni határfelületi feszültségének függvényében



7. ábra. A légszáraz polidiszperz kvarc üledéktérfogatának változása a víz diszperziós közegben való oldhatóságával

perz kvarcőrleménnyel végeztük. A bemérés 4 g kvarc volt 10 ml folyadékban. A 8. ábra mutatja, hogy a víztartalmú kvarcszuszpenziók üledéktérfogata a különböző alkoholok szén-tetrakloridos oldataiban hasonlóan változik: az alkoholkoncentráció növelésével az üledéktérfogat nagymértékben csökken és határérték felé tart. Feltűnő, hogy a homológ sor egyes tagjainak hatásában nincs különbség, és a különböző szénatomszámú alkoholok azonos koncentrációban közel azonos mértékben csökkentik a szén-tetrakloridos szuszpenzió üledéktérfogatát.

A jelenség a poláris alkoholmolekulák irányított adszorpciójával magyarázható. Az aszimmetrikus felépítésű molekulák az apoláris folyadékban szuszpendált hidrofil kvarcrészecskék felületén úgy helyezkednek el, hogy hidrofil részükkel a poláris felület, hidrofób csoportjukkal pedig az apoláris folyadékfázis felé fordulnak. Az adszorpciós rétegben tehát az alkoholmolekulák orientált állapotban vannak és ilyen módon biztosítják a két fázis közötti folytonos átmenetet. Ennek eredményeként csökken a diszperziós közeg és a kvarcrészecskék közötti határfelületi feszültség, csökken az adhé-



8. ábra. Az 1,235 mmól/g vizet tartalmazó kvarc üledéktérfogata szén-tetraklorid—alkohol elegyekben

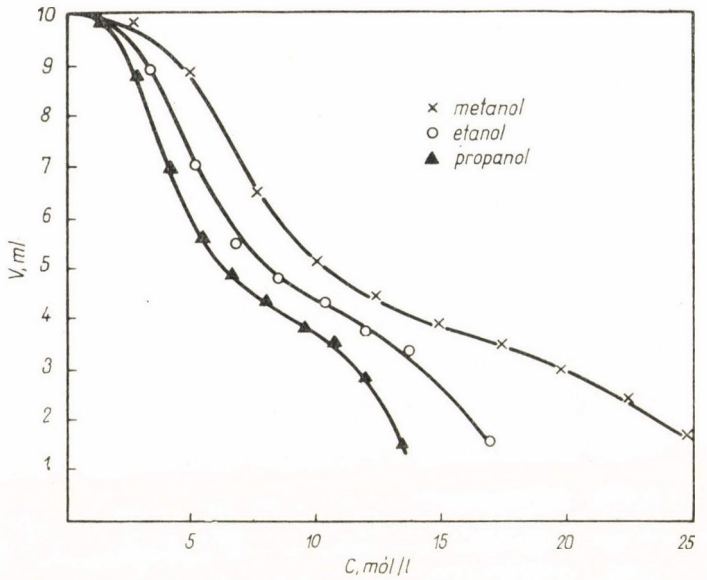
zió, és ezzel párhuzamosan az üledéktérfogat is. Ezek a kísérleti eredmények összhangban vannak MACK [10], REHBINDER [19], TALMUD [20], HARKINS és munkatársai [21, 22], valamint mások [7, 16, 36] eredményeivel.

3.2. A montmorillonit-szuszpenziók üledéktérfogata

3.2.1. A montmorillonit üledéktérfogata víz—alkohol elegyekben

Vizsgálatainkat 200°-on szárított, polidiszperz nátrium-montmorillonittal kezdtük az alifás alkoholok vizes oldataiban. Az eredményeket a 9. ábra mutatja. Az ábrából kitűnik, hogy az alkoholkoncentráció növelésével mindhárom alkohol oldatában fordított S- alakú görbe szerint csökken az üledéktérfogat, és a csökkenés mértéke annál nagyobb, minél nagyobb az alkohol szénatomszáma.

Az eredmények értelmezése szempontjából természetesen a nátrium-montmorillonit és a víz—alkohol elegyek fizikai kémiai sajátságait [66, 67], elsősorban pedig az alkoholok adszorpcióját és dehidratáló hatását kell szem előtt tartanunk. Ezzel kapcsolatban azonnal meg kell jegyeznünk azt is, hogy mindig a száraz őrleményt szuszpendáltuk víz—alkohol elegyekben; nem a vízben duzzadt és peptizálódott rendszert dehidratáltuk tehát, hanem az aggregált rendszerből, a lamellás halmazból alakult ki adott összetételű elegyben az egyensúlyi üledéktérfogat.



9. ábra. A polidiszperz nátrium-montmorillonit üledéktérfogata víz—alkohol elegyekben az alkoholkoncentráció függvényében

Ezek figyelembevételével vizsgáljuk meg a nátrium-montmorillonit viselkedését. A nátrium-montmorillonit tiszta vízben jól disszociál [69, 70], nagy felületi töltéssel rendelkezik és erősen hidrofil, ezért nagymértékben duzzad és gyakorlatilag teljesen peptizálódik. Szuszpenziója az adott töménységben (1 g/10 ml) tixotrópiát mutat, és az „üledéktérfogat" ennek megfelelően 10 ml. Meghatározott alkoholkoncentrációtól kezdve azonban a rendszer elveszti tixotróp sajátságát, és éles határfelülettel ülepedő szuszpenzió jön létre. Ez az állapotváltozás nyilvánvalóan a duzzadás és peptizáció csökkenésével kapcsolatos. Az alkohol hatása kettős: egyrészt csökkenti a nátrium-montmorillonit disszociációfokát, s ezzel együtt természetesen felületi potenciálját, másrészt beépül a kettősrétegbe és lényeges változást hoz létre annak szerkezetében. Ennek következtében az adszorpciós réteg vastagsága és a taszítási potenciál kisebb lesz, mint tiszta vízben; érvényre jutnak a vonzó-

erők, csökken a duzzadóképesség és a lamellás halmaz dezaggregációja nem vezet teljes peptizációhoz; a montmorillonitrészecskék tehát koagulált rendszert képeznek. A deszolvatáló hatás ismeretes módon növekszik az alkohol szénatomszámával, így érthető, hogy az a kritikus alkoholkoncentráció, amelynél éles határfelülettel ülepedő szuszpenzió jön létre, annál kisebb, minél nagyobb az alkohol szénatomszáma.

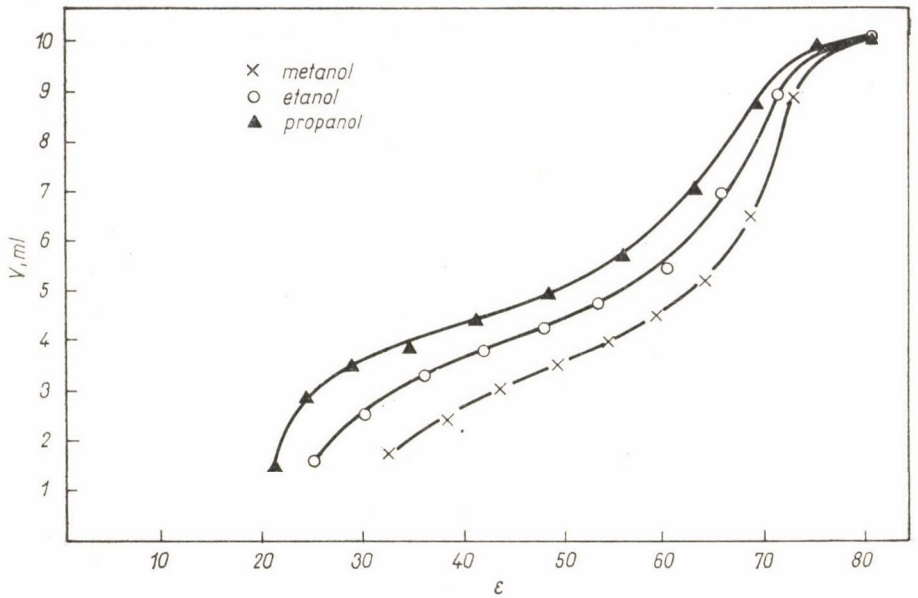
Hogy az üledéktérfogat nagyságát a duzzadás és a dezaggregáció mértéke szabja meg, bizonyítja az a tény is, hogy növekszik az üledéktérfogat, ha a szuszpendálást és az ülepítést többször megismételjük, annak megfelelően, hogy a duzzadás és a dezaggregáció időben végbemenő folyamatok. Ez a hatás főként kis alkoholkoncentrációjú elegyekben számottevő, ahol a duzzadás és a dezaggregáció még elég nagymérvű.

Nagyobb alkoholtartalmú elegyekben rohamosan csökken a duzzadás és a dezaggregáció mértéke, s ezzel együtt az üledéktérfogat is. Tiszta alkoholban igen kismértékű a duzzadás, és nem tapasztalható dezaggregáció, így az üledéktérfogat is nagyon kicsiny. A különböző szénatomszámú alkoholok hatása nem azonos, a szénatomszám növekedésével csökken az üledéktérfogat. Hofmann és munkatársai szerint [68] a nátrium-montmorillonit hármas rétegei közötti távolság ugyanígy változik a szénatomszámmal. Ez tehát azt bizonyítja, hogy az üledéktérfogat tiszta alkoholokban is a duzzadóképességgel mutat párhuzamosságot.

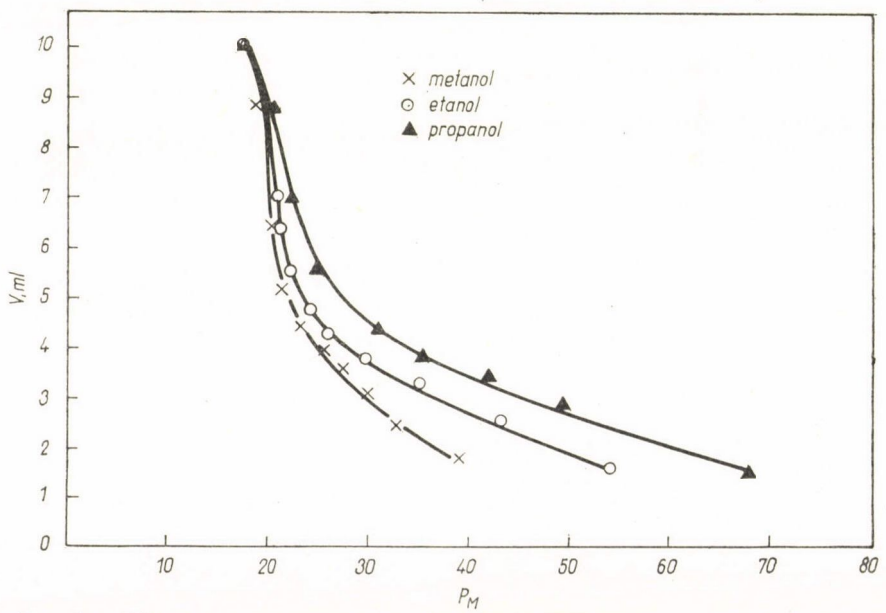
Az elegy fizikai sajátságainak szerepét vizsgálva kézenfekvő a dielektromos állandók figyelembevétele. A közeg dielektromos állandójának növekedésével nő az üledéktérfogat (10. ábra), annak megfelelően, hogy a nagyobb víztartalmú elegyekben növekszik a duzzadás és a dezaggregáció mértéke. A különböző alkoholok azonos dielektromos állandójú vizes oldatában azonban nem azonos az üledéktérfogat, hanem annál nagyobb, minél nagyobb az alkohol szénatomszáma.

Ostwald és Haller [7] a fajlagos polarizáció értékét találták mérvadónak tiszta szerves folyadékokban a talkum és a grafit üledéktérfogata szempontjából; Buzágh [64] pedig, aki a kvarcrészecskék szakadási szögét vizsgálta víz—alkohol elegyekben, a mólpolarizáció és az adhézió között talált szoros összefüggést. Megállapítottuk, hogy az általunk vizsgált rendszereknél a fajlagos polarizáció értéke mérvadó: a különböző alkoholok azonos mólpolarizációjú elegyeiben különböző (11. ábra), azonos fajlagos polarizációjú elegyeiben viszont gyakorlatilag azonos az üledéktérfogat (12. ábra).

A kalcium-montmorillonitnál és a hidrogén-montmorillonitnál egészen mások a viszonyok. Kis disszociációállandójuk következtében ezek az anyagok tiszta vízben sem peptizálódnak [69, 70], kicsiny a taszítási potenciál és nagy az adhézió. Szuszpenziójuk az adott töménységben nem tixotróp, a részecskék ülepednek és jól definiált térfogatú üledéket képeznek. Ezért a nátrium-montmorillonitra jellemző kezdeti görbeszakasz elmarad (13—14. ábra).



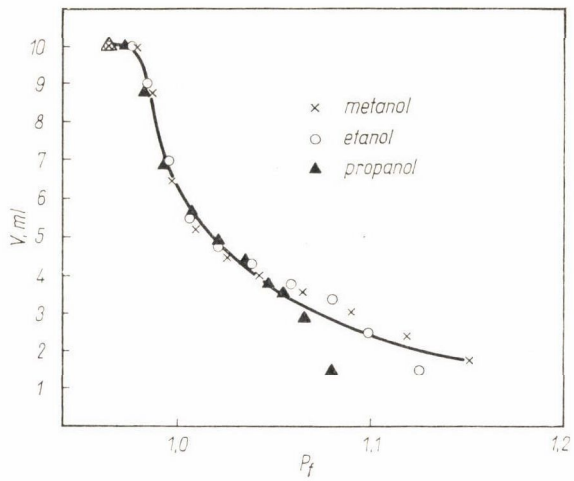
10. ábra. A polidiszperz nátrium-montmorillonit üledéktérfogata víz—alkohol elegyekben a dielektromos állandó függvényében



11. ábra. A polidiszperz nátrium-montmorillonit üledéktérfogata víz—alkohol elegyekben a mólpolarizáció függvényében

Az alkoholkoncentráció növelésével csökken a duzzadás és a dezaggregáció mértéke és csökken az üledéktérfogat is, de nem olyan rohamosan, mint a nátrium-montmorillonit esetében.

A tiszta alkoholokban mért üledéktérfogat a kalcium-montmorillonitnál is csökken az alkohol szénatomszámával. Ha ezt egybevetjük HOFMANN és munkatársai [68] adataival, amelyek szerint tiszta alkoholokban a kalcium-montmorillonit hármas rétegei közötti távolság csökken a szénatomszám növekedésével, akkor megállapíthatjuk, hogy az üledéktérfogat ebben az esetben is párhuzamosan változik a duzzadóképességgel.

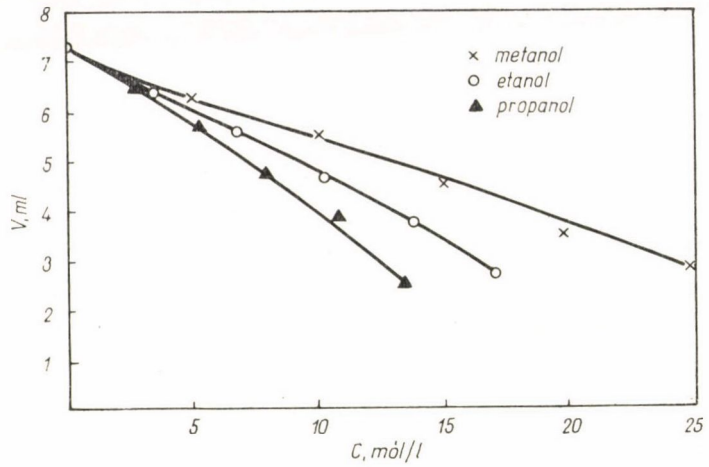


12. ábra. A polidiszperz nátrium-montmorillonit üledéktérfogata víz—alkohol elegyekben a fajlagos polarizáció függvényében

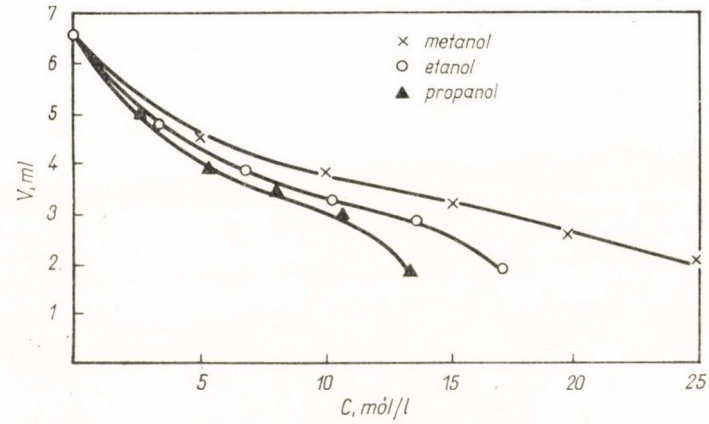
A hidrogén-montmorillonitnál nem állnak rendelkezésre a duzzadásra vonatkozó irodalmi adatok; viselkedése vizsgálataink szerint a kalcium-montmorillonitéhoz hasonló, duzzadóképessége azonban kisebb. Ez arra mutat, hogy a nagy adhézió nemcsak a kétértékű ionok „híd"-kötésének [53, 71] lehet eredménye.

A különböző montmorillonitok üledéktérfogatában mutatkozó jellegzetes különbségek jól láthatók a 15. ábrán. A nátrium-montmorillonit üledéktérfogata meredek görbe szerint csökken és már közepes fajlagos polarizációértékeknél kisebb lesz, mint a kalcium-montmorillonité. Ez a kísérleti tény érdekes fényt vet a montmorillonitok duzzadását és dezaggregációját befolyásoló tényezők szerepére.

Tiszta vízben és kis alkoholtartalmú elegyekben a kicserélhető kationok minősége, illetve az elektrolitos disszociáció mértéke szabja meg a duzzadást és dezaggregációt, s elsősorban ezek változása jut kifejezésre az üledéktérfogat változásában. A disszociációképességnek megfelelően a nátrium-montmorillonit



13. ábra. A polidiszperz kalcium-montmorillonit üledéktérfogata víz—alkohol elegyekben az alkoholkoncentráció függvényében



14. ábra. A polidiszperz hidrogén-montmorillonit üledéktérfogata víz—alkohol elegyekben az alkoholkoncentráció függvényében

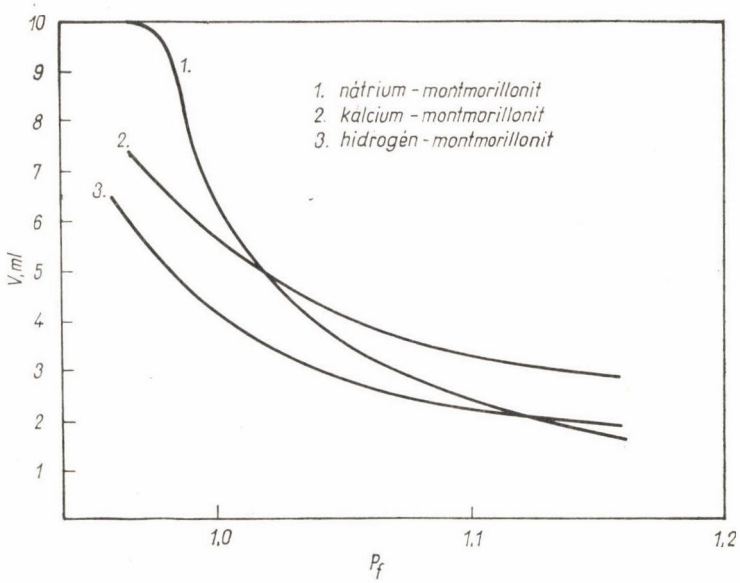
esetében nagy, a kalcium-montmorillonitnál és a hidrogén-montmorillonitnál pedig kicsi a duzzadóképesség és az üledéktérfogat.

Nagyobb alkoholtartalmú oldatokban és tiszta alkoholokban mindhárom montmorillonitnak igen kicsiny a disszociációképessége. Ebben a koncentráció-intervallumban már az ásványszerkezet, illetve a rácsállandó és a kicserélhető kationok szolvatálódóképessége mérvadó a duzzadóképesség és az üledéktérfogat szempontjából. Minthogy pedig a kalcium-montmorillonit bázislaptávolsága és szolvatálódóképessége nagyobb, mint a nátrium-montmorillonité [68, 72, 73], ezen a szakaszon az üledéktérfogat is nagyobb.

A szubmikroszkópos szerkezetű halmazok esetében tehát — olyan körülmények között, amikor ezek duzzadhatnak és dezaggregálódhatnak — az üledéktérfogat a duzzadó- és dezaggregálódóképességgel párhuzamosan, az adhéziós erőkkel pedig ellentétesen változik, vagyis éppen fordított a helyzet, mint a tömör részecskéjű üledékeknél.

3.2.2. A montmorillonit üledéktérfogata vízzel nem elegyedő szerves folyadékokban

Az irodalmi áttekintésben rámutattunk arra, hogy elsősorban apoláris szerves folyadékokban egészen különleges szerepe van a víznek az üledék-



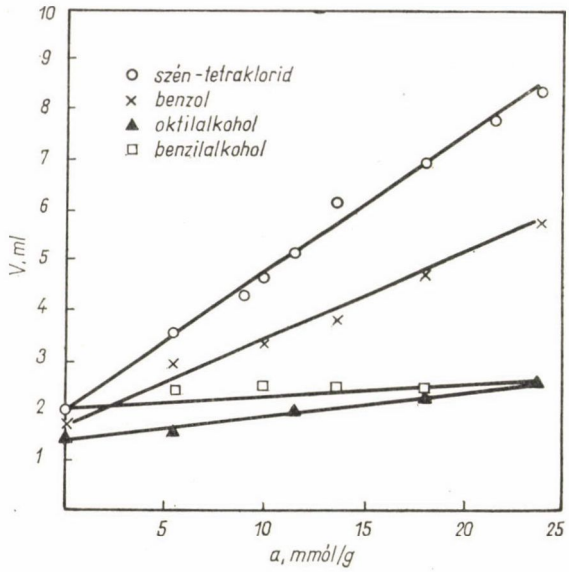
15. ábra. A különböző montmorillonitok üledéktérfogata víz—alkohol elegyekben a fajlagos polarizáció függvényében

térfogat szempontjából. Hogy ezt a hatást részletesen tanulmányozzuk, vízzel nem elegyedő szerves folyadékokban különböző víztartalmú kalcium-montmorillonittal végeztünk üledéktérfogat-vizsgálatokat. Az eredményeket a 16. ábra mutatja. Az ábrából kitűnik, hogy bizonyos adszorbeált vízmennyiségektől kezdve a víztartalom növekedésével közel lineárisan nő a kalcium-montmorillonit üledéktérfogata. Az üledéktérfogat víztartalommal való változása jó közelítéssel leírható a

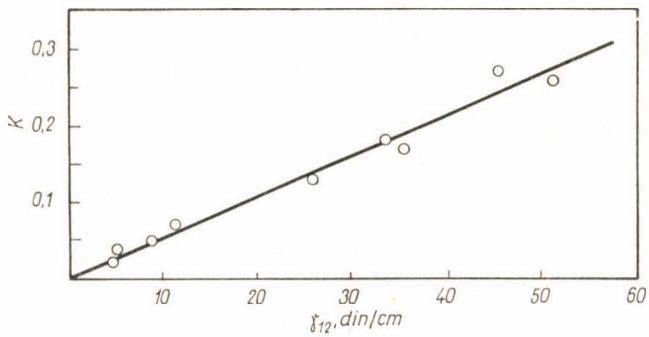
$$V = V_0 + K \cdot a \qquad (1)$$

egyenlettel, ahol V az a mmól/g vizet tartalmazó kalcium-montmorillonit üledéktérfogata (ml), V_0 a vízmentes kalcium-montmorillonit üledéktérfogata (ml), a az adszorbeált vízmennyiség (mmól/g), K pedig arányossági tényező.

A K arányossági tényező értéke nagymértékben változik a folyadék minőségével és apoláris természetű folyadékokban jóval nagyobb, mint polárisokban. A 17. ábrából kitűnik, hogy a K együttható értéke annál nagyobb,



16. ábra. A polidiszperz kalcium-montmorillonit üledéktérfogata szerves folyadékokban az adszorbeált vízmennyiség függvényében



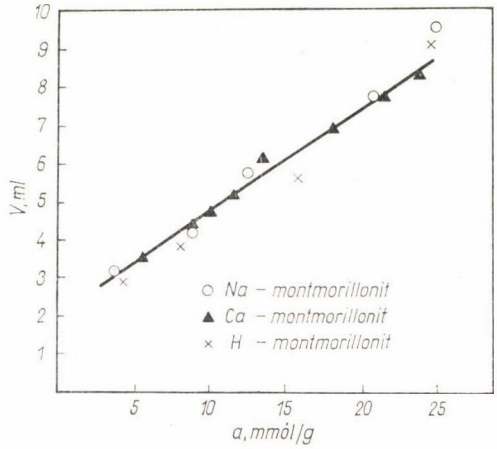
17. ábra. A K arányossági tényező változása a diszperziós közeg és a víz közötti határfelületi feszültséggel

minél nagyobb a folyadék és a víz közötti határfelületi feszültség [91], így az (1) összefüggés a következő alakra hozható:

$$V = V_0 + k \cdot \gamma_{12} \cdot a, \tag{2}$$

ahol γ_{12} a vízzel nem elegyedő szerves folyadék és víz közötti határfelületi feszültség (din/cm), k pedig arányossági tényező. Értéke a kalcium-montmorillonit esetében valamennyi vizsgált folyadéknál közel $5{,}4 \cdot 10^{-3}$.

Az üledéktérfogat és az adszorbeált vízmennyiség közötti lineáris összefüggés nemcsak a kalcium-montmorillonit esetében, hanem a nátrium- és hidrogén-montmorillonitnál is megmutatkozik mintegy 5 mmól/g vízmennyiségtől kezdve. A kísérleti eredmények amellett szólnak (18. ábra), hogy ettől a víztartalomtól kezdve nincs különbség a háromféle montmorillonit viselkedésében; a különböző montmorillonitok ugyanazon folyadékban mért üledéktérfogata gyakorlatilag azonos abban az esetben, ha víztartalmuk azonos. A különböző montmorillonitok határfelületi energiáiban levő különbségek



18. ábra. A különböző montmorillonitok üledéktérfogata szén-tetrakloridban az adszorbeált vízmennyiség függvényében

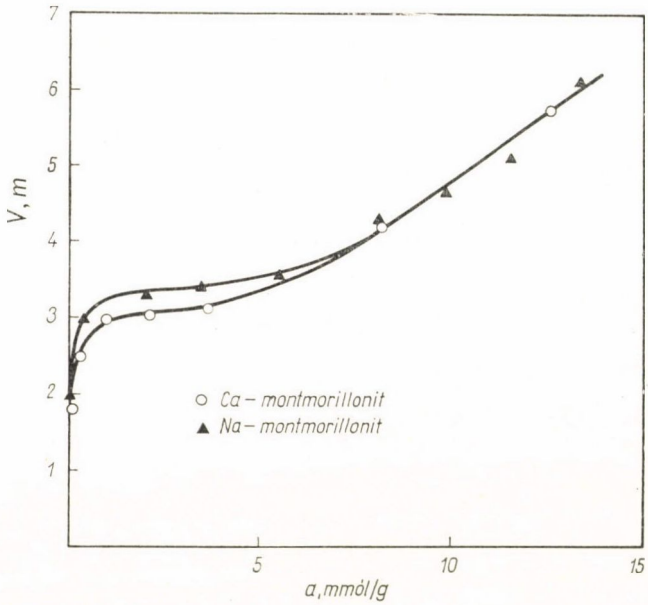
tehát az említett víztartalomtól kezdve nem jutnak kifejezésre az üledéktérfogatok nagyságában. Eszerint ezen a szakaszon nem a szerves folyadék és a montmorillonit közötti, hanem a szerves folyadék és a víz közötti határfelület szabadenergiája mérvadó.

A kis vízmennyiségek hatásának (19. ábra) értelmezéséhez a montmorillonit vízgőzadszorpciójából kell kiindulnunk. Kézenfekvő ugyanis, hogy az üledéktérfogat változásának okát elsősorban az adszorbeált vízréteg szerkezetének és vastagságának változásában keressük.

A montmorilloniton adszorbeált vízréteg szerkezetéről és vastagságáról meglehetősen kevés bizonyosat tudunk. Számos kutató foglalkozott ugyan ezzel a kérdéssel, de nemcsak az elképzelések, hanem a kísérleti adatok is sokszor ellentmondanak egymásnak. A kutatók véleménye csupán abban egyezik meg, hogy a kezdetben adszorbeált víz tulajdonságai eltérnek a folyékony víz tulajdonságaitól [74, 75].

A kezdetben adszorbeált víz szerkezetét a kovasavhálót felépítő SiO_4-tetraéderek szerkezete [76—78] és a kicserélhető pozícióban levő kationok minősége [79—82] szabja meg. A kicserélhető kationok hidratálódnak és így

hatással vannak az adszorbeált víz konfigurációjára. E hatás szempontjából elsősorban az ionok vegyértéke és mérete, illetőleg liotróp sajátságai mérvadók. A kalciumion nagymértékben hidratálódik, és a körülötte oktaéderesen elhelyezkedő vízmolekulákból viszonylag kis relatív tenzióértékeknél két vízmolekula-rétegből álló adszorpciós réteg épül ki [83]. A nátriumion kevésbé hidratálódik és ennek következtében nem nagyon zavarja meg az adszorbeált vízrétegnek a szilikátfelület által meghatározott szerkezetét.



19. ábra. A kalcium- és nátrium-montmorillonit üledéktérfogata szén-tetrakloridban az adszorbeált vízmennyiség függvényében (kezdeti görbeszakasz)

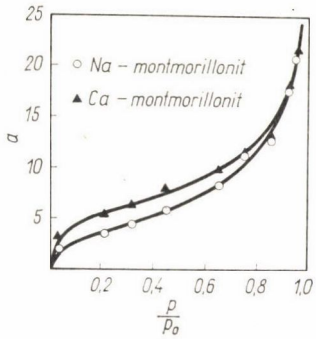
A részecskék közötti kapcsolódás az adszorbeált vízrétegek közvetlen kölcsönhatásán alapul és döntően ez határozza meg a részecskék adhézióját, mint erre BUZÁGH [9] már korábban rámutatott.

Az első, nagy energiával kötött és meghatározott szerkezetű, de még nem teljesen kiépült vízrétegek kölcsönhatása igen nagy adhéziót eredményez, különösen a kationokkal fedett felületi elemeken, úgyszintén a részecskék csúcsain és élein. Ezért az üledéktérfogat az adszorbeált víz már egészen kis mennyiségeinek hatására rohamosan növekszik. Ez a görbeszakasz meredekebb a kalcium-montmorillonitnál (19. ábra), annak megfelelően, hogy a kalciumion nagyobb energiával köti meg a vízmolekulákat, mint a nátriumion.

Növelve a víztartalmat, a kristálylapokon a kovasavhálóhoz közvetlenül kapcsolódó mono- vagy esetleg bimolekulás vízréteg épül ki, és csak ennek teljes kiépülése után kerül sor a további vízrétegek kialakulására. Feltehető, hogy a mono- vagy bimolekulás adszorpciós réteg telítődése már nem fejt ki

számottevő hatást az adhézióra és az üledéktérfogatra. Ezzel magyarázható, hogy a kezdeti meredek szakasz után a görbe majdnem vízszintesen fut tovább, különösen a kalcium-montmorillonit esetében.

A komplett vízréteg kialakulása után az üledéktérfogat-görbe ismét emelkedni kezd. A hajláspont ugyanannál az adszorbeált vízmennyiségnél található, mint az adszorpciós izoterma inflexiós pontja (20. ábra); a kalcium-montmorillonit esetében 8 mmól/g, a nátrium-montmorillonit esetében pedig

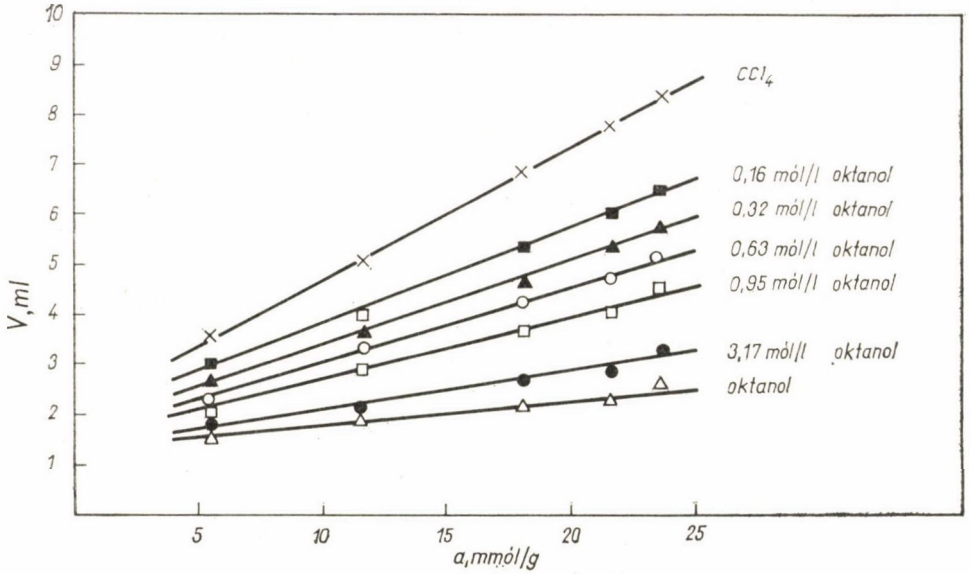


20. ábra. Az adszorbeált vízmennyiség változása a relatív gőznyomással

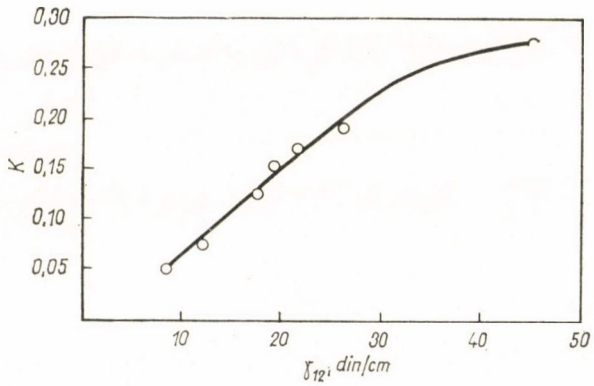
5 mmól/g körül. Az üledéktérfogat-görbe tehát ott hajlik át a lineárisan emelkedő szakaszba, ahol megjelenik a lazábban kötött, polimolekulás „folyékony" vízréteg. Ettől kezdve megszűnik a kalcium- és nátrium-montmorillonit viselkedése közötti eddig észlelt különbség. A vízréteg vastagságának további növekedésével most már a kicserélhető kation minőségétől függetlenül, és az adszorbeált vízmennyiséggel arányosan nő az üledéktérfogat. Ez utóbbinak oka abban keresendő, hogy — mint ezt JUHÁSZ [84] a bentonitőrlemény tapadóképességével kapcsolatban kimutatta — a folyékony vízréteg vastagságának növekedésével ismét növekszik a részecskék közötti adhézió. Emellett természetesen számolnunk kell itt már a részecskék bizonyos mértékű duzzadásával is.

A részecskék közötti adhézió és az üledéktérfogat — mint fentebb láttuk — ebben a víztartalom-intervallumban annál nagyobb mértékben nő az adszorbeált víz mennyiségének növekedésével, minél nagyobb az organikus folyadék és a víz közötti határfelületi feszültség, tehát minél diszkontinuusabb az átmenet a vízréteggel burkolt részecskék és a diszperziós közeg között.

A 21. ábra mutatja, hogy az általunk vizsgált víztartalom-intervallumban nemcsak tiszta szerves folyadékokban, hanem elegyekben is lineárisan nő a montmorillonit üledéktérfogata az adszorbeált vízmennyiség növekedésével. A K együttható értéke ebben az esetben csak bizonyos határfelületi feszültség-intervallumban arányos a határfelületi feszültséggel (22. ábra).



21. ábra. A polidiszperz kalcium-montmorillonit üledéktérfogata szén-tetraklorid—oktanol elegyekben az adszorbeált víztartalom függvényében



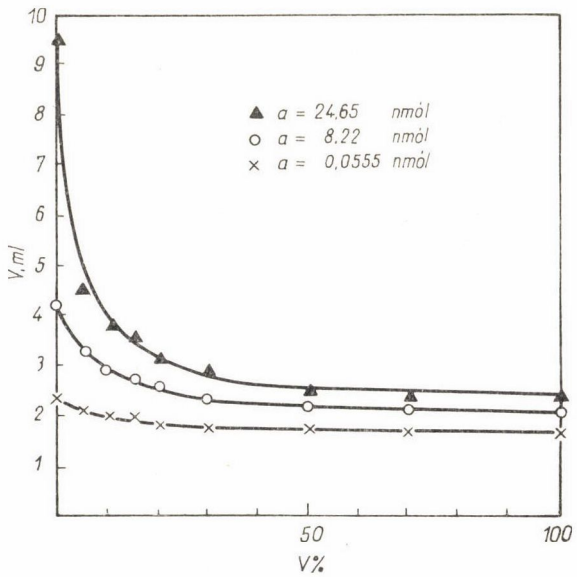
22. ábra. A *K* arányossági tényező a szén-tetrakloridos oktanololdatok vízzel szembeni határfelületi feszültségének függvényében

Szén-tetrakloridos oldatban az alifás alkoholok szedimentaktív hatást fejtenek ki. Az üledéktérfogatcsökkenés mértéke etanol esetében annál nagyobb, minél nagyobb a montmorillonit víztartalma (23. ábra).

Az etanolhoz hasonlóan hatnak a homológ sor nagyobb szénatomszámú tagjai is. Az üledéktérfogat monoton lefutású görbék szerint változik a poláris komponens koncentrációjával (24. ábra) és érvényes a

$$V = V_0 - \frac{(V_0 - V_{min}) \cdot c}{k + c} \tag{3}$$

összefüggés, ahol V_0 a víztartalmú Na-montmorillonit üledéktérfogata (ml) tiszta szén-tetrakloridban, V_{min} az üledéktérfogat (ml) tiszta alkoholban, V az üledéktérfogat (ml) szén-tetraklorid—alkohol elegyekben, c az oldat koncentrációja (mól/l), k pedig állandó. Fenti összefüggés az általunk vizsgált

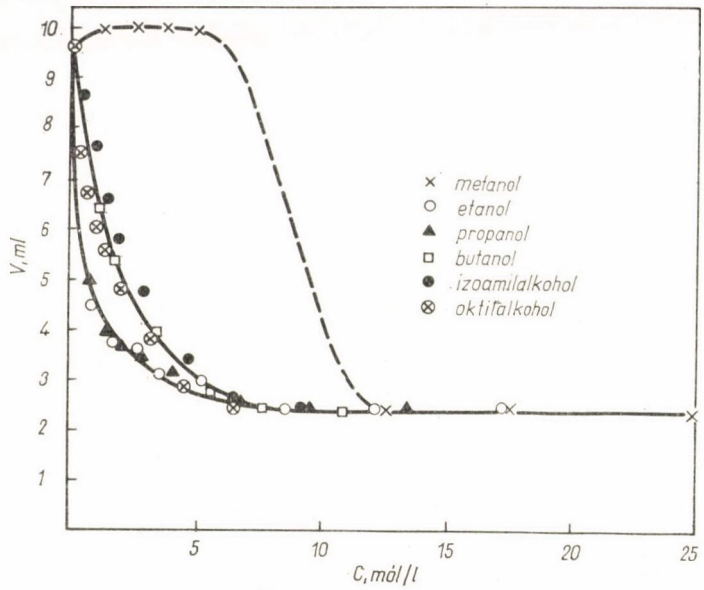


23. ábra. A különböző víztartalmú nátrium-montmorillonit üledéktérfogata szén-tetraklorid—etanol elegyekben

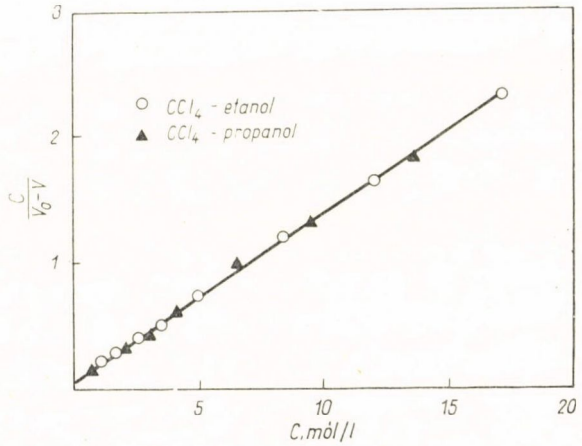
alkoholok teljes koncentráció-intervallumára érvényes (etanolra és propanolra vonatkozóan lásd 25. ábra).

Fentebb láttuk, hogy tiszta szerves folyadékokban a vízzel szembeni határfelületi feszültség nagysága szabja meg a víztartalmú montmorillonitok üledéktérfogatát. A 26. ábra adatai azt bizonyítják, hogy az alkoholok szén-tetrakloridos oldataiban is párhuzamosság áll fenn a vízzel szembeni határfelületi feszültség és az üledéktérfogat nagysága között azonos víztartalom mellett. A linearitás azonban csak a poláris komponens bizonyos koncentrációjától — az alkohol molekulasúlyától függően mintegy 0,3—0,8 mól/l-től — kezdve van meg, amikor a határfelületi feszültség értéke kisebb, mint 20—30 din/cm. Az üledéktérfogat változását ebben az intervallumban a

$$V = V_{min} + k \cdot (\gamma_{12} - \gamma_{12_{min}}) \tag{4}$$



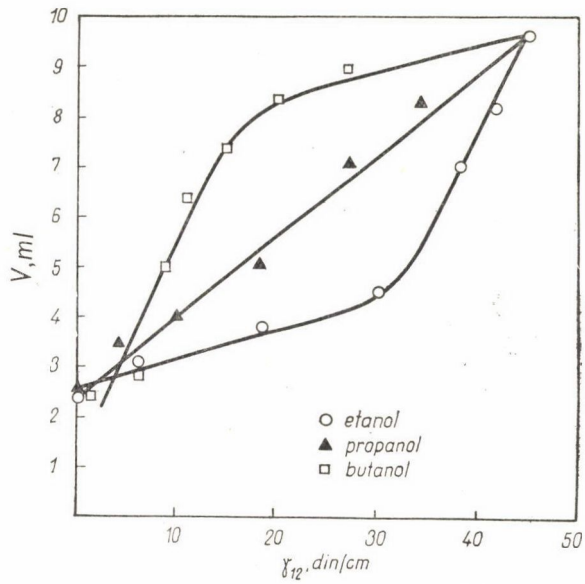
24. ábra. A 25 mmól/g vizet tartalmazó nátrium-montmorillonit üledéktérfogata szén-tetraklorid—alkohol elegyekben



25. ábra. A (3) egyenlet érvényesülése

összefüggés írja le, ahol V a víztartalmú nátrium-montmorillonit üledéktérfogata (ml) szén-tetrakloridos alkohololdatban, V_{min} az üledéktérfogat (ml) tiszta alkoholban, γ_{12} a szén-tetrakloridos alkohololdat és a víz közötti határfelületi feszültség (din/cm), $\gamma_{12_{min}}$ a tiszta alkohol és víz közötti határfelületi feszültség (din/cm), k pedig állandó, melynek értéke nagymértékben változik az alkohol szénatomszámával.

A $V-\gamma_{12}$ összefüggések alakja eltérő a homológ sor különböző szénatomszámú tagjainál. Ennek értelmezése nem könnyű feladat. A kapillláraktív hatás kis alkoholkoncentrációknál egyértelműen növekszik a szénatomszám növekedésével, a Traube-szabálynak megfelelően. Ugyanakkor a szedimentaktív hatás, mint már a 24. ábrán bemutattuk, az etanol és propanol esetében a legnagyobb. Kitűnik a 26. ábrából is, hogy azonos határfelületi feszültség — tehát azonos kapillláraktív hatás — esetén a propanol és különösen az etanol jóval nagyobb szedimentaktív hatást fejt ki, mint a homológ sor magasabb szénatomszámú tagjai.



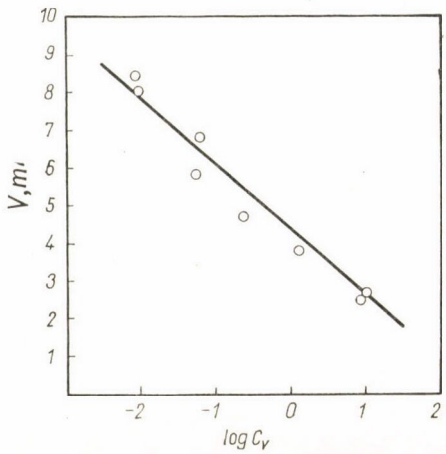
26. ábra. A 25 mmól/g vizet tartalmazó nátrium-montmorillonit üledéktérfogata a széntetrakloridos alkohololdatok vízzel szembeni határfelületi feszültségének függvényében

Az a kísérleti tény, hogy a szedimentaktivitás és a kapillláraktivitás eltérően változik a szénatomszámmal, arra hívja fel a figyelmet, hogy a szedimentaktivitás értelmezéséhez nem elegendő csupán a poláris komponens irányított adszorpcióját, illetőleg a kapillláraktivitást figyelembe venni, feltétlenül számolnunk kell más tényezők hatásával is.

Véleményünk szerint itt a két fázis közötti lehető legtökéletesebb kontinuitásnak és a határréteg finomszerkezetének van alapvető jelentősége. A víztartalmú montmorilloniton az aszimmetrikusan poláris alkoholmolekulák irányítottan adszorbeálódnak, többé-kevésbé „beépülnek" a diszkontinuumot képező vízrétegbe és ilyen módon bizonyos mértékű kontinuitás valósul meg a vízréteggel burkolt diszperz rész és a diszperziós közeg között. Egyáltalán nem közömbös azonban másfelől, hogy milyen mértékű a vízmolekulák beépü-

lése a diszperziós közegbe. Míg a nagy szénatomszámú alkoholoknál, amelyek szén-tetrakloriddal elegyednek, de vízzel nem, legfeljebb telített (tömör) monomolekulás adszorpciós réteg keletkezik, addig a vízzel is elegyedő alkoholok esetében megvan a lehetőség *polimolekulás és mindkét irányban diffúz szerkezetű* „elegylioszférák" kialakulására.

Az alkoholok szedimentaktív hatásának értelmezésénél tehát feltétlenül figyelembe kell venni az alkoholoknak azt a képességét, hogy vizet tudnak „beépíteni" a közeg szerkezetébe, vagyis képesek növelni a víz oldékonyságát az apoláris közegben. Ezt a képességet a hidrotrópia analógiájára „lipotróp"



27. *ábra.* A 24 mmól/g vizet tartalmazó kalcium-montmorillonit üledéktérfogatának változása a víz diszperziós közegben való oldhatóságával

hatásnak nevezhetjük [85—87]. A különböző alkoholok lipotróp hatása nem egyforma. Erre vonatkozó vizsgálataink azt mutatták, hogy szén-tetrakloridban a lipotróp hatás legnagyobb az etanol esetében, ezt legjobban megközelíti a propanol, a metanolnál és a homológ sor nagyobb szénatomszámú tagjainál pedig ennél kisebb. Ez azzal magyarázható, hogy a metanol rövid alkilcsoportja miatt kifejezetten „víz-szerű", a nagyobb szénatomszámú tagok pedig túlságosan apolárisak ahhoz, hogy lényegesen megnöveljék a víz oldékonyságát a szén-tetrakloridban.

Ugyanezek a jellegzetes különbségek nyilvánulnak meg az alkoholok szedimentaktív hatásában is. Mindez arra mutat, hogy az adszorbeált vizet tartalmazó üledékeknél a lipotróp hatás is lényeges szerepet játszik az üledéktérfogatot és az adhéziót meghatározó tényezők között.

Hogy a közeg vízoldóképessége (a víznek a közegben való oldékonysága) mérvadó [88—90], azt egyértelműen bizonyítják a 27. ábrán bemutatott kísérleti eredmények is. Ezeket a vizsgálatokat 24 mmól/g vizet tartalmazó polidiszperz kalcium-montmorillonittal végeztük a legkülönbözőbb vízoldóképességű, vízzel nem elegyedő szerves folyadékokban. A 27. ábrából kitűnik

hogy a kalcium-montmorillonit üledéktérfogata és a közeg vízoldóképességének logaritmusa között lineáris összefüggés áll fenn.

A bemutatott kísérleti eredmények amellett szólnak, hogy a tömör részecskékből létrejövő üledékek térfogatát elsősorban a részecskék között működő adhéziós erőhatások szabják meg, és az üledéktérfogat változásában kifejezésre jutnak mindazok a tényezők, amelyek a részecskék felületén kialakuló adszorpciós rétegek összetételét és szerkezetét befolyásolják.

ÖSSZEFOGLALÁS

Polidiszperz kvarcszuszpenziók és montmorillonit-szuszpenziók üledéktérfogatát vizsgáltuk különböző szerves folyadékokban. Megállapítottuk, hogy az üledéktérfogatot elsősorban a részecskék közötti adhézió, valamint a duzzadó- és peptizálódóképesség szabja meg. Kimutattuk, hogy vizes oldatok esetében az elektrolitok töltésváltoztató és az alkoholok dehidratáló hatása, apoláris folyadékokban pedig a poláris komponensek szedimentaktív és a víz üledéktérfogatot növelő hatása érvényesül. Kimutattuk továbbá, hogy víztartalmú rendszerek esetében a diszperziós közeg és a víz közötti határfelületi feszültség, a víznek a szerves folyadékban való oldhatósága és az alkoholok lipotróp hatása mérvadó az üledéktérfogat szempontjából.

IRODALOM

1. Schulze, F.: Ann. d. Phys. u. Chem. **129,** 382 (1866)
2. Helland, A.: Norges geol. Undersögelse. Kristiania 1894
3. Köppe, B.: Arch. f. Anat. u. Physiol. **1895,** 154
4. Loos, A.: Weinbau u. Weinhandel **17,** 131 (1899)
5. Spring, W.: Bull. Soc. Belg. Geol. **17,** Mem. 23 (1903)
6. Pawlow, P.: Kolloid-Z. **42,** 112 (1927)
7. Ostwald, Wo., Haller, W.: Kolloidchem. Beih. **29,** 354 (1929)
8. Blom, A. V.: Kolloid-Z. **51,** 186 (1930)
9. Buzágh, A.: Kolloidchem. Beih. **32,** 114 (1930)
10. Mack, Ch.: Ind. Eng. Chem. **27,** 1500 (1935)
11. Bloomquist, C. R., Shutt, R. S.: Ind. Eng. Chem. **32,** 827 (1940)
12. Gallay, W., Puddington, I. E.: Can. J. Research **21/b,** 171 (1943)
13. Buzágh, A.: Kolloid-Z. **47,** 370 (1929); **51,** 105, 230 (1930); **52,** 46 (1930); **53,** 294 (1930); **76,** 2 (1936); **79,** 156 (1937);
    Buzágh, A., Szabó, Z.: Kolloid-Z. **83,** 139 (1938);
    Buzágh, A., Dux, K.: Kolloid-Z. **83,** 279 (1938);
    Buzágh, A., Zimmermann, I.: Kolloid-Z. **84,** 16 (1938);
    Buzágh, A.: Kolloid-Z. **85,** 318 (1938)
14. Buzágh, A.: Acta Chim. Hung. **1,** 182 (1951)
15. Kruyt, H. R., van Selms, F. G.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **62,** 407 (1943)
16. Wolf, K. L., Kuhn, D.: Angew. Chem. **63,** 277 (1951)
17. Wolf, K. L., Kurtz, R.: Angew. Chem. **66,** 739 (1954)
18. Wolf, K. L., Wolff, R.: Kolloid-Z. **138,** 108 (1954)
19. Rehbinder, P.: Zeitschrift für phys. Chem. **146,** 63 (1930)
20. Talmud, D.: Zeitschrift für phys. Chem. **146,** 315 (1930)
21. Harkins, W. D., Gans, D. M.: J. Phys. Chem. **36,** 86 (1932)
22. Ryan, L. W., Harkins, W. D., Gans, D. M.: Ind. Eng. Chem. **24,** 1288 (1932)
23. Bartell, F. E., Hennings, H. Y.: J. Phys. Chem. **38,** 495 (1934)
24. Bartell, F. E., Miller, N. F.: Paint Oil Chem. Rev. **98,** 18 (1936)
25. Murray, C. A., Bartell, F. E.: Am. Paint J. **24,** 17 (1939)
26. Bartell, F. E., Bristol, K. E.: J. Phys. Chem. **44,** 86 (1940)
27. Brintzinger, H., Haug, R., Sachs, G.: Farbe u. Lack **58,** 143 (1952)
28. Brintzinger, H., Haug, R., Sachs, G.: Farbe u. Lack **58,** 522 (1952)
29. McFarlane, J. S., Tabor, D.: Proc. Roy. Soc. (London) **A, 202,** 224 (1950)

30. ZIMON, A. D., DERJAGIN, B. V.: Kolloidnüj Zsurnal **25,** 159 (1963)
31. EGGLETON, A. E. J., PUDDINGTON, I. E.: Can. J. Chem. **32,** 86 (1954)
32. HOWE, P. G., BENTON, D. P., PUDDINGTON, I. E.: Can. J. Chem. **33,** 1189 (1955)
33. SMITH, H. M., PUDDINGTON, I. E.: Can. J. Chem. **38,** 1911 (1960)
34. FARNAND, J. R., SMITH, H. M., PUDDINGTON, I. E.: Can. J. Chem. **39,** 94 (1961)
35. NEUMANN, A. W., STEUDEL, TH.: Glastechn. Ber. **37,** 246 (1964)
36. BUZÁGH, A., SZÁNTÓ, F.: Kolloid-Z. **141,** 1 (1955)
37. MARDLES, E. W.: Trans. Faraday Soc. **36,** 1189 (1940)
38. VOLD, J. M.: J. Colloid Sci. **14,** 168 (1959)
39. WOLF, K. L., BISCHOFF E.: Proc. II. Int. Congr. Surf. Activity (London) 1957. III. 252
40. STEUDEL, TH.: Forschungen und Fortschritte **38,** 201 (1964)
41. STEUDEL, TH.: Kolloid-Z. u. Z. Polymere **200,** 37 (1964)
42. STEUDEL, TH.: IV. Intern. Kongr. f. Grenzflächenaktive Stoffe (Brüssel) 1964
43. DINTENFASS, L.: Kolloid-Z. **161,** 60 (1958)
44. DINTENFASS, L.: Kolloid-Z. **161,** 70 (1958)
45. DINTENFASS, L.: Kolloid-Z. **162,** 47 (1959)
46. DINTENFASS, L.: Kolloid-Z. **163,** 48 (1959)
47. NAKIJAMA, E.: Kolloid-Z. **175,** 60 (1961)
48. KUNO, H.: Kolloid-Z. **166,** 55 (1959)
49. WOLF, K. L.: Deutsche Farben-Z. **13,** 268 (1959)
50. WOLF, R.: Kolloid-Z. **150,** 71 (1957)
51. BUZÁGH, A.: Kolloid-z. **47,** 223 (1929)
52. BUZÁGH A.: MTA Kémiai Tud. Oszt. Közl. **2,** 131 (1952)
53. HOFMANN, U., HAUSDORF, A.: Kolloid-Z. **110,** 1 (1945)
54. HOFFANN, U.: Kolloid-Z. **69,** 351 (1934)
55. HOFMANN, U.: Kolloid-Z. **125,** 86 (1952)
56. BUZÁGH, A.: Kolloid-Z. **139,** 74 (1954)
57. NAGY K.: Földtani Közlöny **84,** 3 (1954)
58. SZÉKINÉ FUX V.: Földtani Közlöny **87,** 135 (1957)
59. KULCSÁR L.: Földtani Közlöny **87,** 147 (1957)
60. BUZÁGH, A., SZEPESI, K.: Acta Chim. Hung. **5,** 287 (1955)
61. VÁRKONYI B.: A montmorillonitok üledéktérfogata szerves folyadékokban (Doktori értekezés, Szeged). 1961
62. SZÁNTÓ, F., VÁRKONYI, B.: Kolloid-Z. u. Z. Polymere **191,** 123 (1963)
63. BUZÁGH, A.: Kolloid-Z. **52,** 46 (1930)
64. BUZÁGH, A.: Kolloid-Z. **85,** 318 (1938)
65. BUZÁGH A.: MTA Kémiai Tud. Oszt. Közl. **1,** 1 (1951)
66. AKERLÖF, G.: J. Am. Chem. Soc. **54,** 4125 (1932)
67. International Critical Tables (McGraw-Hill Book Co. Inc., New York) 1928. III. 115
68. HOFMANN, U., FAHN, R., WEISS, A.: Kolloid-Z. **151,** 97 (1957)
69. JOHNSON, A. L., NORTON, F. H.: Amer. Ceram. Soc. **24,** 189 (1941)
70. WEBLUS, B.: Kolloid-Z. **132,** 16 (1953)
71. GRIM, R. E.: Clay Mineralogy (McGraw-Hill Book Co. Inc., New York) 1953. 176
72. MCEWAN, D. M. G.: Nature (London) **157,** 159 (1946)
73. BARSHAD, J.: Proc. Soil Sci. Soc. America **16,** 176 (1952)
74. GRIM, R. E.: Clay Mineralogy (McGraw-Hill Book Co. Inc., New York) 1953. 161
75. JASMUND, K.: Die silicatischen Tonminerale (Verlag Chemie, Weinheim) 1955. 95
76. HENDRICKS, S. B., JEFFERSON, M. E.: Amer. Mineral. **23,** 863 (1938)
77. MACEY, H. H.: Trans. Ceram. Soc. **41,** 73 (1942)
78. BARSHAD, I.: Amer. Mineral **34,** 675 (1949)
79. SULLIVAN, I. D.: Trans. Electrochem. Soc. **75,** 71 (1939)
80. HENDRICKS, S. B., NELSON, R. A., ALEXANDER, L. T.: J. Amer. Chem. Soc. **62,** 1457 (1940)
81. MACKENZIE, R. C.: Clay Minerals Bull. **1,** 115 (1950)
82. FORSLIND, E.: Trans. 4th Intern. Congr. Soil. Sci. **1,** 110 (1950)
83. MERING, J.: Trans. Faraday Soc. **42B,** 205 (1946)
84. JUHÁSZ, Z.: Acta Goelogica Hung. **6,** 345 (1962)
85. VÁRKONYI, B., SZÁNTÓ, F.: Kolloid-Z. u. Z. Polymere **201,** 143 (1965)
86. NEUBERG, C.: Biochem. Z. **76,** 107 (1916)
87. DERESER, R.: Angew. Chem. **63** 327 (1951)
88. VÁRKONYI, B., SZÁNTÓ, F.: Kolloid-Z. u. Z. Polymere **199,** 52 (1964)
89. SEIDELL, A.: Solubilities (D. van Nostrand, New York). 1928
90. DOOLITTLE, A. K.: Ind. Eng. Chem. **27,** 1169 (1935)
91. International Critical Tables (McGraw-Hill Book Co. Inc., New York). 1928

AZ ULTRACENTRIFUGÁS MOLEKULASÚLY-MEGHATÁROZÁS ALAPJAI*

NAGY FERENCNÉ
(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1966. december 8-án

Az első optikai rendszerrel rendelkező ultracentrifugát SVEDBERG és munkatársai készítették 1923-ban aranyszólok vizsgálatára. Ugyanebben az évben építettek még egy ultracentrifugát, amelyben már a centrifugális erőtér gyorsulása 150-szerese volt a földi gyorsulásnak, és a kísérlet alatt fényképfelvételek voltak készíthetők. Ettől kezdve különböző rotortípusokkal és technikai megoldásokkal fejlődésnek indult az ultracentrifugás molekulasúly-mérés.

1945-től kezdve lehet néhány olyan cikket találni az irodalomban, amely szerint már polimerek molekulasúlyának meghatározására használták az ultracentrifugát. Szélesebb körű elterjedését polimerek vizsgálatánál csak 1950-től lehet számítani. A fejlődés ütemére jellemző, hogy 1945 és 1961 között az üzemben levő összes ultracentrifugák száma 8-ról több százra nőtt és azóta még rohamosabb a fejlődés. Ehhez nemcsak az alkalmazási terület kiszélesítése járult hozzá, hanem az üzembiztos készüléktípusok megjelenése is.

Jelen összeállításban az ultracentrifugával történő molekulasúly-meghatározás elvi alapjaival kívánunk foglalkozni, bemutatva néhány esetben a számolás menetét is. Nem foglalkozunk részletesen magának az ultracentrifugának részletes ismertetésével, a forgalomban levő ultracentrifuga-típusok műszaki leírásával.

Ugyancsak nem foglalkozunk az ultracentrifugának molekulasúly-meghatározáson kívüli, egyéb alkalmazási területeivel. Ezek közül különösen a polimeroldatok termodinamikai paramétereinek meghatározása kezd újabban elterjedni. Ennek ismertetése azonban külön termodinamikai és oldatszerkezeti bevezetést igényelne, mely méreteiben túlhaladja a jelen ismertetés keretét.

Az ultracentrifugás molekulasúly-meghatározási módszer ma is fejlődik; számos új méréstechnikai módszer jelenik meg, amely lehetőséget nyújt egyrészt a méréstartományok kiterjesztésére, másrészt megpróbál felvilágosítást adni a polidiszperzitásról is. A polimeroldatok — az oldószer és az oldott anyag molekulái között fennálló nagy méretkülönbség miatt — elvileg sem tekinthetők ideális oldatoknak. E rendszerek termodinamikai viselkedésének leírására — elsősorban statisztikus mechanikai alapon — az elmúlt években

* Az MTA Műanyagkémiai Munkabizottságának 1966. május 5-i ülésén elhangzott előadás

számos próbálkozás történt. A polimeroldatok ilyen jellegű „szerkezetvizsgálatához" hasznos segítséget nyújtanak a különböző molekulasúly-meghatározási módszerek. Ezekkel a kérdésekkel itt nem kívánunk foglalkozni.

Elméleti rész

Az ultracentrifugás molekulasúly-meghatározás alapját az a változás képezi, amely eredetileg homogén koncentráció-eloszlású oldatban, a centrifugális erőtér hatására bekövetkezik.

Vizsgáljuk meg tehát, mi történik, ha eredetileg homogén koncentráció eloszlású oldatot centrifugális erőtérbe helyezünk. Mint ismeretes, viszkózus közegben szuszpendált, illetve oldott részecskék az erőtér irányába a Stokes-törvénnyel kifejezhető alábbi sebességgel mozdulnak el:

$$\mathfrak{v} = \frac{K}{f}, \tag{1}$$

ahol $\mathfrak{v}$ az elmozdulás sebessége, K a hatóerő és f a súrlódási ellenállás Az oldott molekulákra azonban nemcsak a külső erőtér hat, mely az (1) egyenletnek megfelelően az erőtér irányában történő elmozdulást eredményez, hanem a kémiai potenciál is, amely viszont a diffúzión keresztül az egyenletes eloszlást igyekszik kialakítani. Ennek megfelelően, ha az oldatban az erőtér irányára merőlegesen kijelölünk egy egységnyi keresztmetszetű felületet, $r = x$ helyen az alábbi anyagtranszport sebesség írható fel:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \tau}\right)_{r=x} = \mathfrak{v}_x c_x - D\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=x}, \tag{2}$$

ahol n az anyagmennyiség, τ az idő, r a forgástengelytől mért távolság, $\mathfrak{v}_x$ oldott molekulák vándorlási sebessége külső erőtér hatására $r = x$ helyen, c_x az oldott anyag koncentrációja $r = x$ helyen, D az oldott anyag diffúziós állandója, $\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=x}$ az oldott anyag koncentráció-gradiense az $r = x$ helyen.

Egyensúly esetén, azaz amikor tetszőleges x helyen nem észlelhető koncentrációváltozás és így a (2) egyenlet alapján

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \tau}\right)_{r=x} = 0$$

a következő összefüggés írható fel:

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dr} = \frac{\mathfrak{v}}{D}. \tag{3}$$

A különböző ultracentrifugás molekulasúly-meghatározási módszerek két nagy csoportra oszthatók, úgymint:

I. a szedimentációs sebesség mérésén alapuló módszerek,

II. egyensúlyi, illetve tranziens egyensúlyi módszerek.

Vizsgáljuk meg elvileg, hogyan történik a molekulasúly-meghatározás e két csoporton belül.

Az (1) egyenletben szereplő K hatóerő — figyelembe véve Archimedes törvényét — a következőképpen fejezhető ki:

$$K = M(1 - {}^{*}V_2 \varrho_1)\,\omega^2 r, \tag{4}$$

ahol M az oldott anyag molekulasúlya, ${}^{*}V_2$ az oldott anyag parciális fajtérfogata, ϱ_1 az oldószer sűrűsége, ω szögsebesség, r a forgástengelytől mért távolság.

A súrlódási ellenállás (f) gömb alakú részecskék esetén az alábbi kifejezéssel adható meg:

$$f = 6\pi\eta\sigma N,$$

ahol η a közeg viszkozitása, σ a gömb alakú részecske sugara, N az Avogadro-féle szám.

Ez az összefüggés általában nem használható, mivel a polimermolekulák csak a legritkább esetben gömb alakúak és még ebben az esetben is a mindig jelenlevő lioszféra miatt nem egyértelmű a sugár (σ) nagysága. Felhasználható az f súrlódási együttható meghatározására a diffúziós állandóra vonatkozó Einstein-összefüggés, melynek alapján

$$D = \frac{RT}{f}, \tag{5}$$

ahol D a diffúziós állandós, R a gázállandó, T az abszolút hőmérséklet.

Az (5) és (4) egyenlet figyelembevételével az (1) összefüggés a következőképpen írható fel:

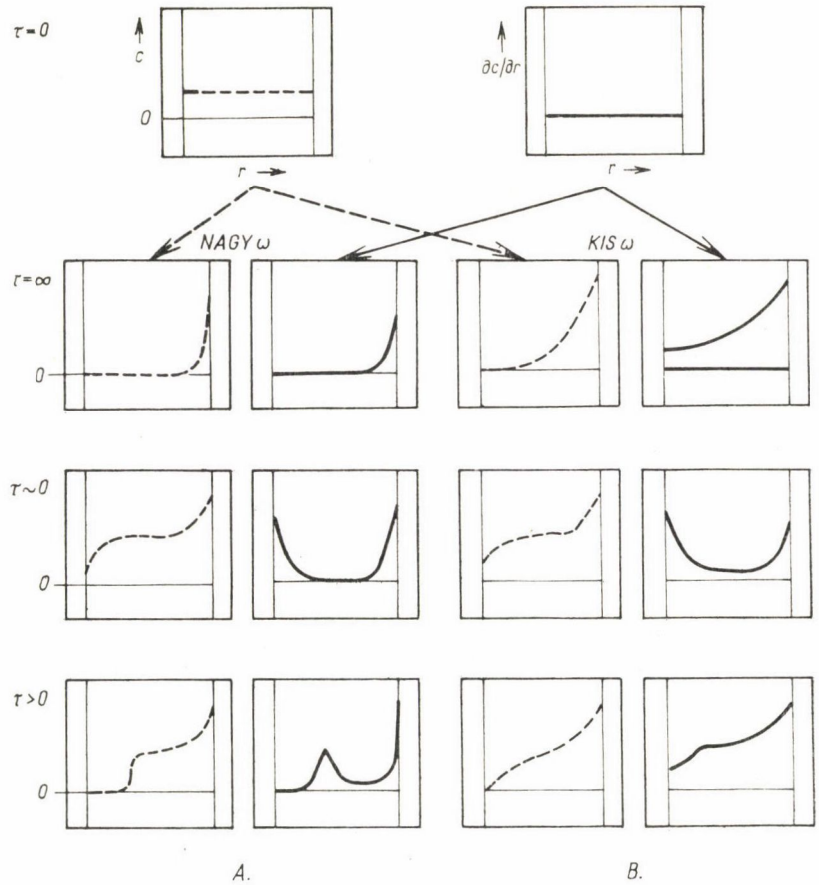
$$v = \frac{M \cdot D \cdot (1 - {}^{*}V_2 \varrho_1) r . \omega^2}{RT}. \tag{6}$$

Látható a (6) egyenletből, hogy a molekulasúly kiszámításához milyen mennyiségek ismerete, illetve meghatározása szükséges, ha a szedimentációsebesség alapján történik a molekulasúly-mérés.

A (6) összefüggés figyelembevételével az egyensúlyi, illetve tranziens egyensúlyi módszerek alapját képező (3) összefüggés a következőképpen módosul:

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dr} = \frac{M(1 - {}^{*}V_2 \varrho_1)\, r\, \omega^2}{RT}. \tag{7}$$

Látható a (6) és (7) kifejezések összehasonlítása alapján, hogy a két módszer számítástechnikailag abban különbözik egymástól, hogy a sebességmérésnél ismerni kell a szedimentációs sebességet (υ) és a diffúziós állandót *(D)*; az egyensúlyi módszernél pedig a koncentrációeloszlást. A szedimentáció sebességét — mint később látni fogjuk — a koncentrációeloszlás időbeli



1. ábra. A C és $\frac{\partial c}{\partial r}$ változása az ultracentrifugás mérések folyamán

változása alapján határozzuk meg, így számítástechnikailag a két módszer elsősorban a diffúziós állandó felhasználásában különbözik egymástól.

Az egyensúlyi módszerek nem igénylik a diffúziós állandó ismeretét, ami — figyelembe véve a diffúziós állandó meghatározás hosszadalmasságát — igen nagy előny. A konkrét számolás bemutatása alapján látható lesz, hogy az egyensúlyi módszerek számos olyan kísérleti nehézséget tartalmaznak,

amelyek a sebesség-módszernél nem szerepelnek. Ennek tudható be, hogy mindkét módszer egyformán volt használatos, és csak az utóbbi időben tapasztalható — az egyensúlyi módszerek újabb változatainak megjelenésével — fokozottabb eltolódás az egyensúlyi módszerek javára.

Ultracentrifuga cellájában levő oldat koncentrációeloszlása csak fizikai úton követhető. Legmegfelelőbb erre a célra a törésmutató mérése, amely a sűrűségen keresztül lineárisnak vehető az oldott anyag koncentrációjával. A különböző optikai berendezések a törésmutató, illetve törésmutató-gradiens mérése útján lehetőséget adnak a cellában levő oldat koncentrációjának, illetve koncentráció-gradiensének meghatározására a forgástengelytől mért távolság függvényében. Ezt szemlélteti az 1. ábra.

Az ábrán feltüntettük $\tau = 0$ időpontban egy ultracentrifuga cellában a koncentrációt, illetve koncentráció-gradienst, mint a forgástengelytől mért távolság (r) függvényét (ahol a két szélső függőleges vonal az ellensúlycella két furatának felel meg). Egyensúlyban a koncentráció, illetve a koncentráció-gradiens eloszlás két szélső esetét szintén feltüntettük az ábrán ($\tau = \infty$).

Az A esetben, a cella aljától számítva, oly kis távolságig található mérhető koncentráció, hogy a valódi szedimentációs egyensúlyhoz tartozó koncentrációeloszlás nem határozható meg, és így a molekulasúly nem számítható ki.

A B esetben a cella véges hosszban tartalmaz oldott anyagot. Így meghatározható a valódi egyensúlyhoz tartozó koncentrációeloszlás és ebből kiszámítható a molekulasúly.

Az ábrán feltüntettük továbbá a koncentráció, illetve koncentráció-gradiens változását ($\tau \sim 0$) és ($\tau > 0$) esetében is.

Amint az egyensúlynál ($\tau = \infty$)-nek megfelelő eloszlásból várható, az A esetben a koncentráció mintegy „elszakad" a meniszkusztól, és jól észlelhető koncentráció-gradiens maximum alakul ki, mely idővel a fenék felé vándorol. A B esetben ilyen koncentráció-„elszakadás", jól észlelhető koncentráció-gradiens maximum nem alakul ki.

A koncentráció-gradiens maximum időbeli eltolódása azonos a szedimentációs sebességgel, azaz a maximum helyén levő oldott molekuláknak a centrifugális erőtér hatására bekövetkező vándorlási sebességével. Ennek megfelelően — mivel csak az A esetben alakul ki jól mérhető koncentráció-gradiens maximum — csak ebben az esetben használható a molekulasúly meghatározására a szedimentáció sebesség mérése.

A (7) egyenlet szerint a koncentráció-gradiens nagysága egyensúly esetén az $M(1 - {}^*V_2\varrho_1)\omega^2$-tel arányos. Minél nagyobb a koncentráció-gradiens, annál kisebb cellarészben halmozódik fel egyensúly esetén az oldott anyag. Azaz, a mondottaknak megfelelően: minél nagyobb az $M(1 - {}^*V_2\varrho_1)\omega^2$, annál inkább megközelítjük az A esetet. A B esetben viszont az $M(1 - {}^*V_2\varrho_1)\omega^2$ minél kisebb értéke szükséges.

Mivel az ω növelésének az adott ultracentrifuga felső határt szab, az $M(1 - {}^{*}V_2\varrho_1)\omega^2$ nem növelhető tetszőlegesen. Ennek megfelelően az A eset — amely lehetővé teszi a szedimentációs sebességen alapuló molekulasúly-meghatározást — csak nagy molekulasúlyok esetében valósítható meg. A valódi egyensúly mérésen alapuló molekulasúlymeghatározásnak ilyen gyakorlati akadálya nincs, mivel a B eset eléréséhez szükséges kis $M(1 - {}^{*}V_2\varrho_1)\omega^2$ könnyen megvalósítható az ω^2 csökkentésével. Természetesen az egyensúly eléréséhez idő szükséges, amely gyakorlatilag nem lehet végtelen. Ezért az egyensúlyi módszer alkalmazásánál azt is figyelembe kell venni, hogy mekkora idő szükséges az egyensúly eléréséhez.

1. Molekulasúlymeghatározás a szedimentációs sebesség mérése alapján

Mint már említettük, megfelelő nagy molekulasúly esetén a cellában jól mérhető koncentráció-gradiens maximum alakul ki, amelynek időbeli változása azonosnak vehető a szedimentációs sebességgel.

Legyen a koncentráció-gradiens maximumának távolsága a forgástengelytől r, időbeli változása $(dr/d\tau)$, a (6) egyenlet ennek megfelelően a következőképpen módosul:

$$\upsilon \equiv \frac{dr}{d\tau}$$

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{M \cdot D \cdot (1 - {}^{*}V_2\varrho_1)\, r\, \omega^2}{RT}.$$

Rendezve az egyenletet, a következő kifejezést kapjuk:

$$\frac{1}{\omega^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dr}{d\tau} = \frac{M \cdot D \cdot (1 - {}^{*}V_2\varrho_1)}{RT}.$$

Az egyenlet jobb oldalán olyan mennyiségek szerepelnek a meghatározandó molekulasúlyon kívül, amelyek a centrifugálástól elvileg függetlenek és így a szedimentáció ideje alatt állandók. Az egyenlet bal oldala viszont a centrifugálástól függő mennyiségeket tartalmazza. Ezért célszerű bevezetni a következő mennyiséget:

$$s \equiv \frac{1}{\omega^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dr}{d\tau}, \tag{8}$$

ahol s a szedimentációs állandó.

Ezt az állandó mennyiséget SVEDBERG tiszteletére jelölik s-sel, amelynek egysége

$$1 \text{ Svedberg} = 10^{-13} \text{ sec.} \tag{9}$$

A szedimentációs állandó bevezetésével

$$M = \frac{RTs}{D(1 - {}^{*}V_2 \varrho_1)}. \tag{10}$$

Látható a (10) egyenletből, hogy a molekulasúly meghatározására a szedimentációs sebesség mérése alapján szükséges: az R gázállandó ismerete, mely fizikai állandó, valamint a hőmérséklet (T), a szedimentációs állandó (s), az oldott anyag diffúziós állandója (D), az oldott anyag parciális fajtérfogata (${}^{*}V_2$) és az oldószer sűrűsége (ϱ_1). E mennyiségek közül a hőmérsékletet az ultracentrifugához tartozó segédberendezéssel tartják ismert állandó értéken.

1.1. Az s meghatározása

A szedimentációs állandó meghatározása a (8) egyenlet, illetve annak integrált formája alapján történik. Az oldatnak az ideálistól való eltérése, a folyadék komprimálhatósága — amely különösen szerves oldószerekben lehet jelentős —, valamint a körcikk alakú cellában fellépő hígulási effektus miatt az ily módon meghatározott szedimentációs állandót korrigálni kell.

Jelöljük a (8) egyenlet, illetve annak integrált formája alapján kiszámítható szedimentációs állandót $(s_c)_{app}$-tal. A hígulási effektus és a kompressziós hatás a következő tapasztalati formulákkal küszöbölhető ki:

$$\frac{1}{(s_c)_{app}} = \frac{1}{s_c}\left[1 + \text{konst.}(\bar{r}^2 - r_m^2)\right] \tag{11}$$

vagy:

$$(s_c)_{app} = s_c\left[1 + \text{konst}\left(1 - \frac{r_m^2}{\bar{r}^2}\right)\right], \tag{11/a}$$

ahol r_m a meniszkusz, a cellában levő folyadéknak a forgástengelyre merőleges távolsága a forgástengelytől, $\bar{r}$ a koncentráció gradiens görbe maximumának távolsága a forgástengelytől

$$\left(\frac{r_2 + r_1}{2}\right).$$

A (11), illetve (11/a) kifejezésben szereplő s_c adott oldott anyag és oldószer esetén csupán a koncentráció függvénye.

Az $(s_c)_{app}$ meghatározása a (8) egyenlet alapján a következőképpen történik:

Kis időközökben végezve az r meghatározását, a differenciálhányados helyett számolhatunk differenciahányadosokkal, azaz

$$\frac{dr}{d\tau} \cong \frac{\Delta r}{\Delta \tau}\,; \quad r \cong \frac{r_1 + r_2}{2} \equiv \bar{r},$$

azaz

$$(s_c)_{\text{app}} = \frac{\Delta r}{\Delta \tau} \cdot \frac{1}{\bar{r}\,\omega^2}\,, \tag{12}$$

ahol Δr és $\Delta \tau$ két szomszédos pont a kísérletileg meghatározott $r-\tau$ függvénytáblázatban.

Az $(s_c)_{\text{app}}$ kiszámítása elvégezhető a (8) egyenlet integrált alakja alapján is:

$$(s_c)_{\text{app}} = \frac{2{,}303}{\omega^2} \cdot \frac{\log r_2 - \log r_1}{\tau_2 - \tau_1}\,. \tag{13}$$

A (12) vagy a (13) egyenlet alapján meghatározott $(s_c)_{\text{app}}$ értékeket ábrázolva a (11), illetve a (11/a) összefüggésnek megfelelő transzformációban, grafikus extrapolációval megkapható az (s_c) szedimentációs állandó érték.

Az s_c koncentráció-függésére az alábbi tapasztalati függvények ismeretesek:

$$\frac{1}{s_c} = \frac{1}{s_0}(1 + K_s c) \tag{14}$$

$$s_c = s_0(1 - K_s' c), \tag{14/a}$$

ahol s_0 a 0 koncentrációra extrapolált szedimentációs állandó.

Ezt az s_0 értéket használjuk fel a molekulasúly kiszámítására. s_0 meghatározása oly módon történik, hogy a különböző koncentrációjú oldatokban a leírt módon meghatározott s_c értékeket ábrázoljuk a (14), ill. (14/a) egyenletnek megfelelő transzformációban. A kapott egyenes tengelymetszetéből s_0 kiszámítható.

A K_s, ill. K_s' kapcsolatba hozható az ún. második viriál együtthatóval, amelynek alapján — elméletileg is indokolható módon — létezni kell egy olyan hőmérsékletnek, amelynél ezeknek az állandóknak értéke 0, azaz a szedimentációs állandó független a koncentrációtól. Ezt a hőmérsékletet „téta" (Θ) hőmérsékletnek nevezzük. Értéke függ az oldószer és oldott anyag anyagi minőségétől. Megfelelő oldószer-elegypárok alkalmazásával elérhető, hogy a „téta" hőmérséklet szobahőmérséklettel legyen egyenlő. Ezeket az oldószerpárokat, illetve oldószereket „téta" oldószereknek nevezzük.

Egyes szerzők vizsgálatai szerint — pl. C. W. PYUN és M. FIXMAN: J. Chem. Phys. **41**, 937—944 (1964) — a szedimentációs állandó a „téta" hőmérsékleten sem független a koncentrációtól. A molekulák alakjára és a köztük levő kölcsönhatásra — ha különböző feltételezésekkel élnek — elvileg is levezethető a szedimentációs állandó koncentráció-függése. E vizsgálatok szerint a koncentráció-függést jelző koefficiens (K_s) arányos a molekulasúly négyzetgyökével. Mivel a számítások szerint a (K_s) faktor a „téta" hőmérsékleten pozitív érték és a hőmérséklet növekedésével nő, csak a „téta" hőmérséklet alatt várható, hogy a szedimentációs állandó független lesz a koncentrációtól.

1.2. A diffúziós állandó meghatározása

A diffúziós állandó szintén a koncentráció függvénye. Ezért az adott koncentrációban meghatározott diffúziós állandót, a D_c-t 0 koncentrációra kell extrapolálni. Az így nyert D_0 érték használható fel a molekulasúly kiszámításához.

A diffúziós állandót különböző berendezésekben és különböző módszerekkel lehet meghatározni. Magában az ultracentrifugában is meg lehet határozni, ha speciális „rétegzős" cellát használunk és csekély fordulatszámmal dolgozunk. Általában azonban erre a célra külön berendezést használnak.

E mérésre alkalmas a Zeiss-Schlieren berendezés, amely interferencia optikával is rendelkezik. A tiszta oldószert és az oldatot egymásra rétegezik s az optikai berendezés segítségével a koncentráció-gradiens görbe időbeli változását vizsgálják. Ez a görbe homodiszperz anyagok esetében ideális Gauss-görbe, amelynek szimmetriatengelye az oldat—oldószer érintkezési felülete. A diffúzió előrehaladtával a Gauss-görbe maximuma csökken, miközben a görbe oly módon szélesedik, hogy a görbe alatti terület állandó marad. Kifejezhető az alábbi képlettel:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D_c \tau}} \exp.\left[-\frac{(x - x_0)^2}{4D_c \tau}\right]. \qquad (15)$$

Ez az egyenlet a Fick második törvényét kifejező differenciálegyenlet megoldása útján nyerhető az említett kezdeti és peremfeltételek mellett. A fenti egyenletben c a koncentrációt, c_0 az oldat kezdeti koncentrációját, τ a diffúzió idejét és x a diffúzió útját jelenti (csak egyirányú diffúzióval számol); x_0 az oldat és oldószer felület érintkezési helye.

A $\frac{\partial c}{\partial x}$ (x, τ) függvény a 2. ábrán látható.

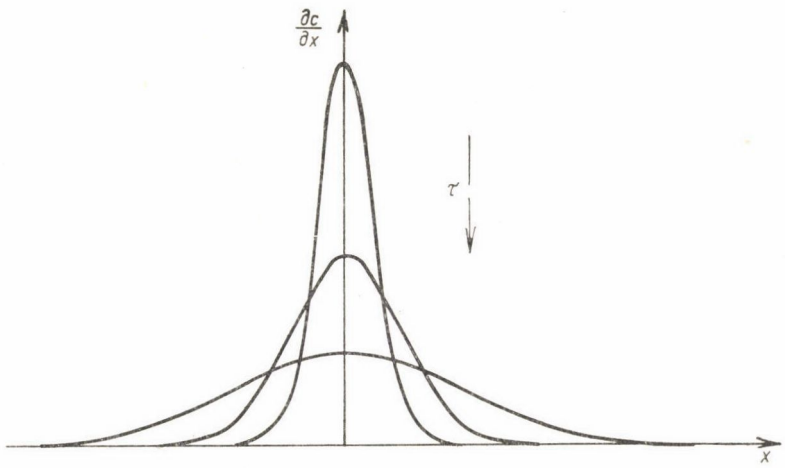
A görbe alatti terület a (15) egyenlet integrálása alapján $m_0 = c_0$. Az $x = x_0$ helyhez tartozó $\frac{\partial c}{\partial x}$ adott τ időpontban a (15) egyenlet alapján:

$$H = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D_c \tau}} .$$

Fenti összefüggések alapján:

$$D_c = \frac{1}{4\pi\tau} \cdot \left(\frac{m_0^2}{H^2}\right). \tag{16}$$

(A gyakorlatban figyelembe kell venni az optikai rendszer és a fényképezés nagyítását, β-t is.)



2. ábra. A $\frac{\partial c}{\partial x}$ változása a diffúziós cellában

A (16) egyenlet alapján meghatározott D_c értékeiből a következőképpen kaphatjuk meg a 0 koncentrációra vonatkozó diffúziós állandó (D_0) értéket. A tapasztalat szerint a diffúziós állandó az alábbi függvény szerint változik a koncentrációval:

$$D_c = D_0(1 + K_D c). \tag{17}$$

A kapott D_c értékeket a koncentráció függvényében ábrázolva tehát, ha a (17) egyenlet alkalmazható, egyenest kell kapnunk, amelynek tengelymetszete D_0-val egyenlő. Meg kell jegyeznünk, hogy a gyakorlatban számos esetben anomália lép fel.

*1. 3. A *V_2 és ϱ_1 meghatározása*

Az oldószer sűrűségét a szedimentációs mérés hőfokán vagy táblázatból vesszük, vagy valamelyik sűrűség-meghatározási módszerrel (pl. piknométer) közvetlenül meghatározzuk.

A polimer fajtérfogatát kiszámíthatjuk a tiszta anyag sűrűségéből is (ϱ_2), mivel a fajtérfogat definíciójának megfelelően

$$V_2 \equiv \frac{1}{\varrho_2}.$$

Sokkal helyesebb azonban az oldat sűrűségéből (ϱ) kiszámítani a parciális fajtérfogatot, mivel az oldódás folyamán a molekulák alakváltozása és a szolvatáció miatt az oldott anyag parciális fajtérfogata jelentősen eltérhet a tiszta anyag fajtérfogatától.

A számítás a következőképpen végezhető el: legyen az oldat koncentrációja c g/100 ml oldat. Ebben az esetben az elegy sűrűsége a következőképpen számítható ki:

$$\varrho = \frac{c + (100 - c * V_2)\varrho_1}{100},$$

amelyből

$$(1 - * V_2 \varrho_1) = \frac{\varrho - \varrho_1}{\frac{c}{100}}. \tag{18}$$

Amint a (18) egyenletből látható, megmérve az adott c koncentrációjú oldat sűrűségét az ultracentrifugás kísérletek hőmérsékletén — a tiszta oldószer sűrűségének (ϱ_1) ismeretében — kiszámítható a molekulasúly-meghatározásra szolgáló képletben szereplő $(1 - * V_2 \varrho_1)$ tényező. Amint korábban már említettük, mind a szedimentációs állandó, mind a diffúziós állandó esetében a 0 koncentrációra extrapolált értékkel (s_0), (D_0) kell számolni.

Ennek megfelelően szigorúan véve az $(1 - * V_2 \varrho_1)$ tényezőt is a 0 koncentrációra kell extrapolálni. Ez az extrapoláció úgy végezhető el, hogy a különböző koncentráció esetében a (18) egyenletben meghatározott $(1 - * V_2 \varrho_1)$ értékeket ábrázoljuk a koncentráció függvényében, s a kapott görbét extrapoláljuk a 0 koncentráció értékre. (Gyakorlatilag ez az extrapoláció általában felesleges, mivel az alkalmazott kis koncentrációknál az $(1 - * V_2 \varrho_1)$ függetlennek vehető a koncentrációtól.)

2. Molekulasúly-meghatározás a szedimentációs egyensúly alapján

Egyensúly esetén a számítás a (7) egyenlet alapján történik, amelyből

$$M = \frac{RT}{(1 - * V_2 \varrho_1)\omega^2} \cdot \frac{\left(\frac{dc}{dr}\right)}{rc}. \tag{19}$$

Az egyensúlyi mérések kiértékeléséhez ismerni kell a mérés hőmérsékletét (T), az oldott anyag parciális fajtérfogatát $(^*V_2)$, az oldószer sűrűségét (ϱ_1), a forgás sebességét (ω), a koncentráció-gradienst (dc/dr) és a koncentrációt (c) a forgástengelytől mért távolság (r) függvényében.

A T, $^*V_2$, ϱ_1, ω^2, dc/dr és r meghatározásáról a szedimentációs sebességmérésnél már beszéltünk. Jelenleg tehát csupán a c meghatározásával kell foglalkoznunk.

A c az alábbi egyenlet alapján határozható meg az r helyen (c_r):

$$c_r = c_m + \int_{r_m}^{r} \frac{dc}{dr} \cdot dr \,. \tag{20}$$

A c_m a koncentráció az (r_m) meniszkusz helyén — az alábbi összefüggés alapján kapható meg —, figyelembe véve a cella szektor alakját:

$$c_m = c_0 + \frac{1}{r_b^2 - r_m^2}\left[\int_{r_m}^{r_b} r^2 \left(\frac{dc}{dr}\right) \cdot dr - r_b^2 \int_{r_m}^{r_b} \left(\frac{dc}{dr}\right) \cdot dr\right], \tag{21}$$

ahol r_b a cella aljának távolságát jelenti a forgáscentrumtól.

Látható a (21) egyenletből, hogy végeredményben a c_0 és dc/dr ismerete szükséges csupán különböző r helyeken. Mivel a (19) egyenletben a (dc/dr) és c hányadosa szerepel, tetszőleges koncentrációegységekkel dolgozhatunk. (Ilyen egység lehet a nagyított felvételen leolvasott magasság cm-ben és a hozzátartozó terület cm^2-ben.)

Az integrálás helyett célszerű szummázást végezni, azaz a kapott képen az abszcisszát egyenletes intervallumokra felosztani. Lássuk el ezen intervallumokat sorszámmal ($n = 0$-tól $n = n$-ig) és jelöljük az egyes intervallumok középpontjainak távolságát az adott referencia vonaltól x-szel. Kimérhető a már említett intervallum távolság, x_i; és a hozzátartozó magasság, y_i (— amely dc/dr —); x_i-ből — a nagyítás, valamint a referenciavonal forgástengelytől mért távolságából — r_i kiszámítható.

A már említett szummázás alapján az integrál közelítő megoldása az alábbi:

$$c_m^* = c_0^* + \frac{1}{r_b^2 - r_m^2}\left[\Delta \bar{r}_n \sum_{n=0}^{n=n} \bar{r}_n^2 \bar{y}_n - r_b^2 \cdot \Delta \bar{r}_n \sum_{n=0}^{n=n} \bar{y}_n\right] \tag{22}$$

c_0 helyett c_0^* jelölést használunk, amelynek az az értelme, hogy külön mérésből azonos körülmények között meghatározzuk a c_0-val (eredeti bemérési koncentráció) arányos c_0^*-ot cm^2-ben, tehát planiméterrel kimérhető a görbe alatti terület.

c_m^* ismeretében meghatározható a koncentráció bármely r_n helyen:

$$c_{r_n}^* = c_m^* + \Delta \bar{r} \sum_{r=r_m}^{r_n} \bar{y}_n \,. \tag{23}$$

Ily módon

$$\frac{\left(\frac{dc}{dr}\right)}{r.c} \cong \frac{y_n}{r_n c_{r_n}^*}$$

kiszámításához minden adat rendelkezésre áll. A már említett intervallumon belül n-edik intervallumra elvégezhető a számítás. További számításra a (19) egyenletnek ezt az átlagát használjuk fel:

$$\frac{y_n}{r_n c_{r_n}^*} \,.$$

Ha ezek az értékek különböző n helyeken közel állandóak, azaz csak a statisztikus ingadozást mutatják, akkor az illető anyag eléggé homodiszperz. Ha viszont nemcsak a statisztikus ingadozást mutatják, akkor polidiszperz. Természetesen ezen kívül az oldószer—oldott anyag közti kölcsönhatást is figyelembe kell venni; minden esetben 0 koncentrációra kell extrapolálni.

Szintén egyensúlyi mérésként kezelhető Archibald módszere, az ún. tranziens egyensúlymérés is. A meniszkusznál és a fenéknél — mivel anyagmennyiség-változás nincs, függetlenül attól, hogy a cella belsejében kialakult-e már az egyensúlyi eloszlás — az említett két helyre alkalmazható a (7), illetve (19) egyenlet. A meniszkusznál és a fenéknél levő koncentráció (c_m) és (c_b) — mivel a cella belsejében az alkalmazott rövid futtatási idő miatt még nem alakult ki koncentráció-gradiens — a következő kifejezéssel számítható ki a (21) egyenlet analógiájára:

$$c_m = c_0 - \frac{1}{r_m^2} \cdot \int_{r_m}^{r_p} r^2 \frac{\partial c}{\partial r} dr \tag{24}$$

$$c_b = c_0 + \frac{1}{r_b^2} \cdot \int_{r_p}^{r_b} r^2 \frac{\partial c}{\partial r} dr \,, \tag{25}$$

ahol r_p a cella belsejében a homogén koncentrációjú oldattérben felvett tetszőleges pont távolsága a forgástengelytől.

A (24) és (25) egyenletben levő integrálok kiértékelése a (21), (22) és (23) egyenletekhez hasonlóan történik.

2.1. A polidiszperzitás hatása

A polimerek általában nem homodiszperzek, azaz különböző molekulasúlyú frakciókra bonthatók. Ennek megfelelően polimereknél csak átlag-molekulasúlyról beszélhetünk. A leggyakrabban a szám szerinti és a súly szerinti átlag-molekulasúlyt szokták használni ($\overline{M}_n$) és ($\overline{M}_w$). Ezek definíciós egyenlete:

$$\overline{M}_n \equiv \sum_i n_i M_i \tag{26}$$

$$\overline{M}_w \equiv \sum_i w_i M_i , \tag{27}$$

ahol n_i az M_i molekulasúlyú polimermolekulák számaránya egy adott mennyiségű polimeren belül, w_i az M_i molekulasúlyú polimermolekulák súlytörtje.

E definíciós egyenletnek megfelelően:

$$\sum_i n_i = 1 \text{ és } \sum_i w_i = 1 .$$

A két átlag-molekulasúly közti kapcsolat a következő, a súlytört definíciójának megfelelően:

$$w_i \equiv \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i} . \tag{28}$$

A (28) egyenlet figyelembevételével az $\overline{M}_w$ (27) kifejezése a következőképpen is felírható:

$$\overline{M}_w \equiv \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} . \tag{29}$$

Használatos még az ún. Z átlag is (30) egyenlet:

$$\overline{M}_z \equiv \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} . \tag{30}$$

E három átlag-molekulasúly között polidiszperz anyagok esetében az alábbi egyenlőtlenség áll fenn:

$$\overline{M}_Z > \overline{M}_w > \overline{M}_n .$$

A különböző mérések más-más átlagot szolgáltatnak, ezért mindig fel kell tüntetni az átlagképzés módját, mivel elvileg is a fenti egyenlőtlenségnek megfelelően csak az azonos módon képzett átlagértékek vethetők egybe.

A szedimentációs sebességmérésnél az s állandó és D diffúziós állandó esetében merül fel az átlagképzés problémája.

A szedimentációs állandó súly szerinti átlagot (s_W)-t eredményez. Ennek kiszámítása azonban — ha az adott polimer igen erősen polidiszperz (lapos eloszlási görbe) — külön eljárást igényel. Ilyen polimerek oldatánál a koncentráció-gradiens görbe nem szimmetrikus, így nem is azonosítható a vándorlási sebesség a maximum helyének időbeli változásával. E helyett ama abszcissza időbeli változását kell számításba vennünk, amelyhez tartozó ordináta két egyenlő nagyságú területre osztja a dc/dr-görbét.

A diffúziós állandó az ismertetett felületmódszer szerint számítva nem a súly szerinti átlagot adja. A súly szerinti átlag diffúziós állandó kiszámításához az ún. „másodrendű momentum" módszert kell használni. Ennek megfelelően a $\overline{D}_w$ definíciós egyenlete — szemben a felületmódszernél használt (16) kifejezéssel —

$$\overline{D}_w \equiv \frac{1}{2\tau c_0} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) dx \,. \tag{31}$$

Ha a szedimentáció és diffúziós állandó súly szerinti átlagot szolgáltat, akkor helyes az ezekből számított molekulasúly jelölésére $\overline{M}_{ww}$-t használni. Egyébként célszerű az s_0 és D_0 alapján számított átlag-molekulasúly jelölésére $\overline{M}_{sD}$ használata, mivel $\overline{M}_{sD} \gtrless \overline{M}_{ww}$.

Az egyensúlyi méréseknél $\overline{M}_w$-t kapjuk meg. Trautman módszere szerint azonban (amelyet részletesen nem kívánunk ismertetni) a tranziens egyensúlyi mérések adataiból $\overline{M}_Z$ is kiszámítható.

3. Gyakorlati rész

Intézetünkben MOM gyártmányú ultracentrifugával rendelkezünk, amelynek a maximális fordulatszáma 60 000/perc.

Röviden ismertetni szeretnénk az ultracentrifuga felépítését és működési elvét.

Az ultracentrifuga lényegében három főrészből áll: *a)* az ún. rotorból, melyben helyet foglal az oldatot tartalmazó cella és az ellensúly-cella; *b)* megfelelő fordulatszám eléréséhez szükséges berendezés (gázturbinás megoldás); *c)* az oldat koncentrációváltozásának megfigyelésére alkalmas optikai berendezés.

Mindehhez természetesen számos segédberendezés csatlakozik.

Az ultracentrifuga rotorja lencséhez hasonló alakú forgókorong, amely maximálisan 50—60 000/perc fordulatszámmal forog. A rotorban a forgástengelytől adott távolságban (6,5 cm) a cellában helyezhető el a vizsgálandó oldat.

A nagy fordulatszám számos konstrukciós és mechanikai problémát vet fel. Hogy mennyire nem egyszerű e problémák megoldása, az is mutatja, hogy a világon csak három cég gyárt nagyobb mennyiségben ultracentrifugát: Beckman—Spinco, Phywe és a MOM. Hiszen a 3,30 kg súlyú rotor — hacsak egy mm-t tér el a forgástengelytől és ebben az állapotban eltörik — akkora erőt jelent, mint mikor 10 tonna súly esik le. Igen fontos a forgórészek jó kiegyensúlyozása és hogy minél kisebb legyen a súrlódás, a rotor vákuumban forog; ezért szükséges a megfelelő teljesítményű vákuumberendezés is a készülékhez. A rotor duplafalú vákuumkamrában van elhelyezve, amely egyúttal védelmi célokat is szolgál. Gondoskodni kell a rotor tengelyének vákuumbiztos kivezetéséről is. A rotor 2,5 mm átmérőjű tengellyel csatlakozik a turbinához, amely légpárnán fut.

A megfelelő fordulatszám elérésére légturbinás megoldás szolgál. (A Beckman—Spinco cégnél újabban elektromotort használnak.) A gázturbinát sűrített levegő hajtja, melyet egy 10 atm 75 m^3/órás kompresszor szolgáltat. A fordulatszám-mérést és -szabályozást úgy oldották meg, hogy a turbina egy váltóáramú generátor tekercsét is forgatja, és a keletkezett váltóáram frekvenciáját mérik. Az így kapott elektromos jelet használják fel a fordulatszám szabályozására is, oly módon, hogy a légturbina levegő ellátásá szabályozzák megfelelő szeleprendszeren keresztül, teljesen automatikusan.t

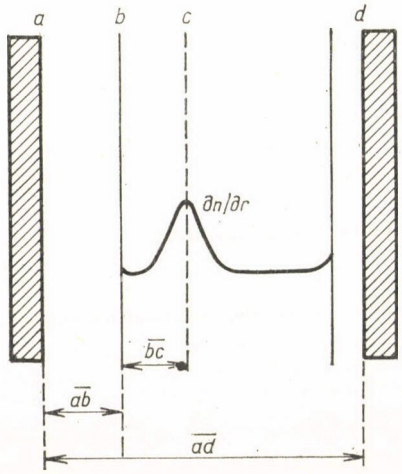
Lényeges része az ultracentrifugának az optikai berendezés, mely a nálunk levő ultracentrifugánál Philpot—Svensson elvén alapszik, s amelynek segítségével működés közben vizsgálható a cellában levő oldat koncentráció-gradiense. E célból a cella alsó és felső fedőlapja planparalel kvarclemezből készül, és a vákuumkamrán is ugyane célból egymással szemben, alul és felül ablak van elhelyezve, hogy a cella átvilágítható legyen. A készülék működése alatt fényképfelvételek készíthetők.

A segédberendezések részben biztonsági célokat szolgálnak, részben biztosítják a mérés alatt a rotor hőmérsékletének a kívánt állandó értéken való tartását. A vákuumkamrában a rotor fűtése és hűtése beépített fűtőtestekkel és hűtőkígyóval történik. A rotorhőmérséklet mérésére a rotor tengelyébe épített termisztor szolgál, amelynek csatlakozása a rotor tengelyének alsó és felső végében elhelyezett tűn vezet keresztül. A tűk higannyal telt edényben forognak.

Különböző cellatípusokat szoktak alkalmazni. Az analitikai cella 32 mm magas és 25 mm átmérőjű fémhenger, amelyben szektor alakú furat van. A szektor alakú cellába férő folyadékmennyiség maximálisan 0,5 ml. Az ellensúly-cellában két, koncentrikusan elhelyezett furat van, egymástól 16 mm

távolságra, melyek közül a belső furat a forgástengelytől 57 mm távolságra van. Ennek a képe alapján lehet az optikai berendezés és a fényképezés nagyítási faktorát meghatározni.

A fenti cellán kívül számtalan cellatípus van. Ilyen pl. az ún. Meyerhoff-féle alárétegzős cella, különböző felülrétegzős cellák stb. A jelen összefoglaló keretén belül részletesen nem ismertetjük a különböző cellatípusokat és azok felhasználási lehetőségeit. A különböző cellatípusokkal ki lehet terjeszteni



3. ábra. Szedimentációs sebesség meghatározása

azonban az ultracentrifuga használatát kisebb molekulasúlyok meghatározására és a diffúzió állandó mérésére is.

A továbbiakban röviden bemutatunk egy konkrét szedimentációs sebességmérést polisztirol esetében.

Az oldószer desztillált toluol a koncentráció-intervallum 0,2—1 g/100 ml volt, 6 különböző koncentrációban határoztuk meg a szedimentációs állandót. A mérést az ultracentrifugával 50 000 ford/perc mellett 20 C°-on végeztük. A koncentráció-gradiens követésére Philpot—Svenson optikát használtunk, adott időközökben fényképfelvételeket készítettünk.

Egy ilyen felvételen a következők láthatók a 3. ábra szerint.

Az ábra szerint az *a* és *d* az ellensúly-cella két furatának a képe, a *b* a meniszkusz, amely úgy jön létre, hogy a cellát nem töltöttük szinültig folyadékkal; az ábrán látható görbe felel meg a koncentráció-gradiensnek, *c* a koncentráció-gradiens maximumának a helye.

A szedimentációs sebesség meghatározásához ismerni kell a koncentráció-gradiens maximuma helyének (a *c* pontnak) távolságát a forgástengelytől, valamint a meniszkusz távolságát a forgástengelytől. E célból a következő-

képpen járunk el: az ellensúly-cella furatának távolsága a forgástengelytől ismert. Ezért elegendő mind a meniszkusz, mind a maximum helyének a távolságát lemérni az ellensúly-cella-furattól. A kép azonban nem a valódi távolságot mutatja, mivel az optikai leképezés nem 1 : 1 arányú. Ezért először a nagyítást kell meghatározni, úgy hogy az ellensúly-cella két furatának egymástól való távolságát ($\overline{ad}$) komparátor mikroszkóp segítségével lemérjük — mivel azok valódi távolsága ismert. Ennek ismeretében, szintén komparátor mikroszkóppal lemérve az $\overline{ab}$ és $\overline{ac}$ távolságot, kiszámítható a meniszkusz, illetve a maximum helyének tényleges távolsága a forgáscentrumtól. Integrál módszer alapján a (13) egyenlet szerint számolva, a kiértékelés látható az I. táblázatban; az integrál módszer grafikus megoldása szerint a II. táblázat-

I. táblázat

Szedimentációs sebesség meghatározása az integrál módszer alapján

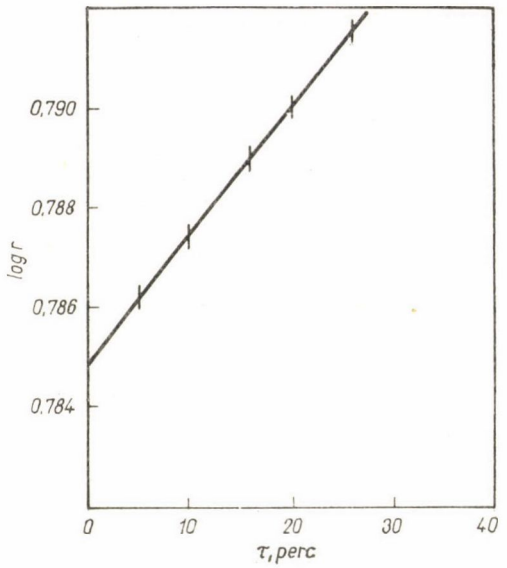
$\lg r_2 - \lg r_1$	$\Delta\tau$	$\frac{\Delta \lg r}{\Delta \tau}$	$\bar{r}$	$\bar{r}^2$	r_m^2	$\frac{r_m^2}{r^2}$	$1-\frac{r_m^2}{r^2}$
0,00140	5	0,000280	6,104	37,258		0,9753	0,0247
0,00115	5	0,000230	6,122	37,478	36,336	0,9695	0,0305
0,00171	6	0,000285	6,142	37,724		0,9632	0,0368
0,00114	4	0,000285	6,165	38,007		0,9561	0,0439

ban és a 4. ábrán — ahol a távolság (r) logaritmusát az idő (τ) függvényében tüntettük fel. A görbe iránytangenséből $(s_c)_{app}$ kiszámítható.

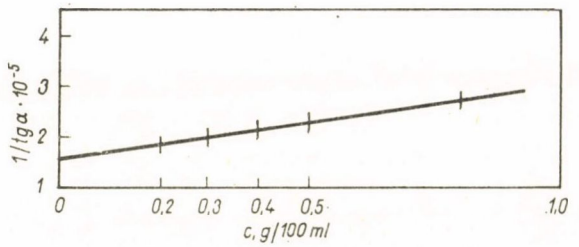
Az I. táblázat alapján a (11/a) egyenlet szerint a hígulási effektus és a kompressziós hatás is figyelembe vehető.

Különböző koncentrációjú oldatokban meghatározva ezen értékeket, kiszámítható a 0 koncentrációra extrapolált szedimentációs állandó (s_0) a (14) egyenlet alapján. Ez az extrapoláció látható az 5. ábrán, ahol az $1/\mathrm{tg}\alpha$-t a koncentráció függvényében ábrázoltuk.

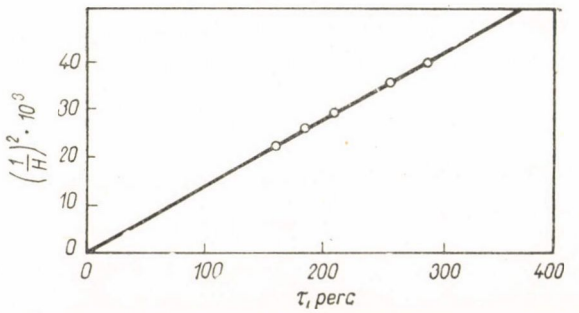
A diffúziós állandó meghatározására az interferencia optikával rendelkező Zeiss-Schlierengerät 80-nal történt, ugyanazon koncentráció-intervallumokban. A mérés kivitelezésére alárétegzős küvettát használtunk, ahol az egyenletes sebességű alárétegzést és így az éles koncentráció profil kialakulását mechanikusan vezérelt adagoló biztosította. A koncentrációgradiens időbeli változásának meghatározására az interferencia optikát használtuk. A diffúziós állandó (D_c) kiszámítása a (16) egyenlet szerint történt. A különböző időben készített felvételeknél a görbe alatti területet (m_0) planiméterrel meghatároztuk, a görbe maximumának magasságát lemértük. A nagyítási faktor ismeretében a diffúziós állandó (D_c) kiszámitható. E számítási adatokat tartalmazza a III. táblázat, valamint — az $(1/H)^2$-t az idő függvényében ábrázolva — a 6. ábra.



4. ábra. Szedimentációs sebesség meghatározása



5. ábra. s_0 meghatározása



6. ábra. Diffúziós állandó meghatározása

II. táblázat

Szedimentációs sebesség meghatározása

A) Felvételek kimérése:

Sorsz.	Lemez távolságok mm				Lemez távolságok mm				Átlag
1.	a	49,296	b—a	6,445	a	49,152	b—a	6,572	6,505
	b	55,741	c—b	1,285	b	55,724	c—b	1,307	1,297
	c	57,026	d—a	31,433	c	57,031	d—a	31,584	31,513
	d	80,729			d	80,736			
2.	a	48,600	b—a	6,495	a	48,651	b—a	6,463	6,478
	b	55,105	c—b	1,677	b	55,114	c—b	1,688	1,683
	c	56,782	d—a	31,573	c	56,802	d—a	31,549	31,561
	d	80,173			d	80,200			
3.	a	48,014	b—a	6,447	a	47,993	b—a	6,475	6,461
	b	54,461	c—b	2,017	b	54,468	c—b	2,022	2,020
	c	56,478	d—a	31,404	c	55,490	d—a	31,502	31,471
	d	79,454			d	79,495			
4.	a	90,946	b—a	6,465	a	90,932	b—a	6,470	6,468
	b	97,411	c—b	2,509	b	97,402	c—b	2,538	2,523
	c	99,920	d—a	31,484	c	99,940	d—a	31,624	31,574
	d	122,430			d	122,556			
5.	a	90,260	b—a	6,410	a	90,261	b—a	6,426	6,418
	b	96,670	c—b	2,810	b	96,687	c—b	2,793	2,802
	c	99,480	d—a	31,379	c	99,480	d—a	31,466	31,426
	d	121,639			d	121,727			
6.	a		b—a		a		b—a		
	b		c—b		b		c—b		
	c		d—a		c		d—a		
	d				d				

grafikus integrál módszer alapján

Felvételek kiértékelése:

Sorsz.	$Z + \Delta Z = Z_1$	$\lg r_1 = \lg Z_1 - \lg N$	$r_0 + r_1 = r$	$\lg r$	τ perc
1.	6,466 1,297 7,763	0,89003 0,294 31 0,59572	5,7 3942 6,0942	0,78491	0
2.	6,466 1,683 8,149	0,91110 0,29431 0,61679	5,7 0,4138 6,1138	0,78631	5
3.	6,466 2,020 8,486	0,92870 0,29431 0,63439	5,7 0,4300 6,1300	0,78746	10
4.	6,466 2,523 8,989	0,95371 0,29431 0,65940	5,7 0,4565 6,1565	0,78917	16
5.	6,466 2,802 9,268	0,96699 0,29431 0,67268	5,7 0,4706 6,1706	0,79031	20

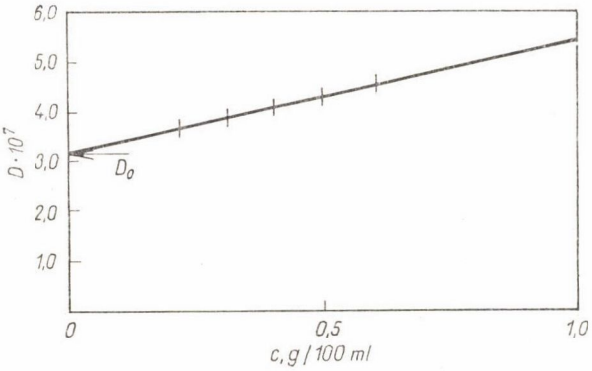
III. táblázat

Diffúziós állandó meghatározása a „felület-módszer" alapján

$4\pi \cdot \beta^2 = 4{,}63 \cdot 10^3$ D_n $\operatorname{tg} a = 2{,}35 \cdot 10^{-6}$

Sorszám	H cm	H^2 cm^2	$\left(\frac{1}{H}\right)^2$ cm^{-2}	m_0 cm^2	τ perc
1.	6,5	41,4	0,0226	29,0	160
2.	6,2	38,4	0,0260	29,0	185
3.	5,9	34,8	0,0288	29,0	208
4.	5,3	28,02	0,0356	29,0	255
5.	5,0	25,0	0,0400	29,0	285

$$D_n = \frac{m_0^2}{4\pi \cdot \beta^2} \cdot \operatorname{tg}\alpha = \frac{840{,}0}{4{,}63 \cdot 10^3} \cdot 2{,}35 \cdot 10^{-6} = 4{,}26 \cdot 10^{-7}\ cm^2 \cdot sec^{-1}.$$



7. ábra. D_0 meghatározása

A 0 koncentrációra extrapolált diffúziós állandó (D_0) is kiszámítható, ha a diffúziós állandót a koncentráció függvényében ábrázoljuk.

Megmérve az oldószer sűrűségét és a különböző koncentrációjú oldatok sűrűségét, a (18) egyenlet alapján $(1 - {}^*V_2\varrho_1)$ is kiszámítható.

A fenti adatok ismeretében és az állandók behelyettesítésével a (10) egyenlet szerint e polisztirol molekulasúlya 219 000.

E példán is látható, hogy az ultracentrifugás molekulasúly-meghatározás hosszadalmas és fáradságos eljárás. Különösen az egyensúlyi mérések esetében érvényes ez, bár újabban a mérések ideje speciális cellatípusok és igen kis oldatmennyiség használatával rövidíthető. A mérések kiértékelése — az elméleti részben leírt egyenletek alapján — szintén igen hosszadalmas eljárás, mint ahogy azt a IV. táblázatból láthatjuk, egy más példán.

IV. táblázat

Egyensúlyi mérések kiértékelése SCHACHMAN *adatai alapján* [4]

n 0,1 mm	$\Delta\bar{n}$ 0,1 mm	Δx_n cm	Δr_n cm	$\bar{r}_n$ cm	$\bar{r}_n^2$ cm^2	$\bar{y}_n$ cm	$^*c_n$ cm^2	r_n cm	y_n cm	$\frac{1}{r_n{}^*c_n}\cdot y_n$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0		1,427					0,05158	6,458	0,0766	0,230
	2	1,447	0,769	6,469	41,8415	0,0774				
4							0,05313	6,479	0,0782	0,227
	6	1,487	0,790	6,490	42,1200	0,0794				
8							0,05491	6,501	0,0806	0,226
	10	1,527	0,811	6,511	42,3995	0,0817				
12							0,05665	6,522	0,0828	0,223
	14	1,567	0,833	6,533	42,6735	0,0838				
16							0,05843	6,543	0,0847	0,222
	18	1,607	0,854	6,554	42,9550	0,0861				
20							0,06026	6,565	0,0874	0,221
	22	1,647	0,875	6,575	43,2370	0,0889				
24							0,06215	6,586	0,0904	0,221
	26	1,687	0,896	6,596	43,5135	0,0921				
28							0,06411	6,607	0,0938	0,222
	30	1,727	0,918	6,618	43,7910	0,0957				
32							0,06614	6,628	0,0976	0,223
	34	1,767	0,939	6,639	44,0705	0,0997				
36							0,06826	6,650	0,1018	0,224
	38	1,807	0,960	6,660	44,3625	0,1039				
40							0,07047	6,671	0,1060	0,226
	42	1,847	0,981	6,681	44,6425	0,1080				
44							0,07277	6,692	0,1100	0,226
	46	1,887	1,003	6,703	44,9235	0,1121				
48							0,07515	6,713	0,1141	0,226
	50	1,927	1,024	6,724	45,2120	0,1164				
52							0,07762	6,735	0,1186	0,227
	54	1,967	1,045	6,745	45,5020	0,1209				
56							0,08019	6,756	0,1232	0,227
	58	2,007	1,066	6,766	45,7860	0,1259				
60							0,08287	6,777	0,1286	0,229
	62	2,047	1,087	6,787	46,0705	0,1307				
64							0,08565	6,798	0,1328	0,228
	66	2,087	1,109	6,809	46,3625	0,1354				
68							0,08853	6,820	0,1380	0,229
	70	2,127	1,130	6,830	46,6555	0,1410				
72							0,09153	6,841	0,1440	0,230
	74	2,167	1,151	6,851	46,9430	0,1471				
76							0,09465	6,862	0,1502	0,231
	78	2,207	1,173	6,873	47,2315	0,1527				
80							0,09790	6,883	0,1552	0,230
	82	2,247	1,194	6,894	47,5275	0,1584				
84							0,1013	6,905	0,1616	0,231
	86	2,287	1,215	6,915	47,8240	0,1646				
88							0,1048	6,926	0,1676	0,231
	90	2,327	1,236	6,936	48,1150	0,1706				
92							0,1084	6,947	0,1736	0,231
	94	2,367	1,258	6,958	48,4070	0,1771				
96							0,1122	6,968	0,1806	0,231
	98	2,407	1,279	6,979	48,7065	0,1836				
100							0,1161	6,990	0,1866	0,230
	102	2,447	1,300	7,000	49,0070	0,1901				
104							0,1201	7,011	0,1936	0,230
	104,8	2,475	1,315	7,015	49,2240	0,1959				
105,7							0,1219	7,020	0,1981	0,231

IRODALOM

1. ELIAS, H. G.: Ultrazentrifugen-Methoden (Beckman Instruments GmbH,. München)
2. FLORY, P. J.: Principles of Polymer Chemistry. (Cornell University Press, Ithaca, N. Y.) 1951
3. FUJITA, H.: The Mathematical Theory of Sedimentation Analysis. (Acad. Press, New York) 1962.
4. SCHACHMAN, H. K.: Ultracentrifugation in Biochemistry. (Acad. Press, I. New York) 1959
5. SVEDBERG, T., PEDERSEN, K. O.: Die Ultrazentrifuge. (Th. Steinkopff Verlag, Dresden und Leipzig) 1940; ib. (Johnson Reprint Co., New York) 1960
6. BALDWIN, R. L., van HOLDE, K. E.: Sedimentation of High Polymers, in Fortschr. Hochpolymeren-Forschg. **1**, 451 (1960)
7. CZUPPON A.: Makromolekulák vizsgálata ultracentrifugával. Mérés és Automatika. 1958—1960

ÚJ SZORBÓZSZÁRMAZÉKOK SZINTÉZISE*

FEHÉR ÖDÖN, a kémiai tudományok kandidátusa és VARGHA LÁSZLÓ akadémikus

(Gyógyszerkutató Intézet, Budapest)

Érkezett: 1967. március 16-án

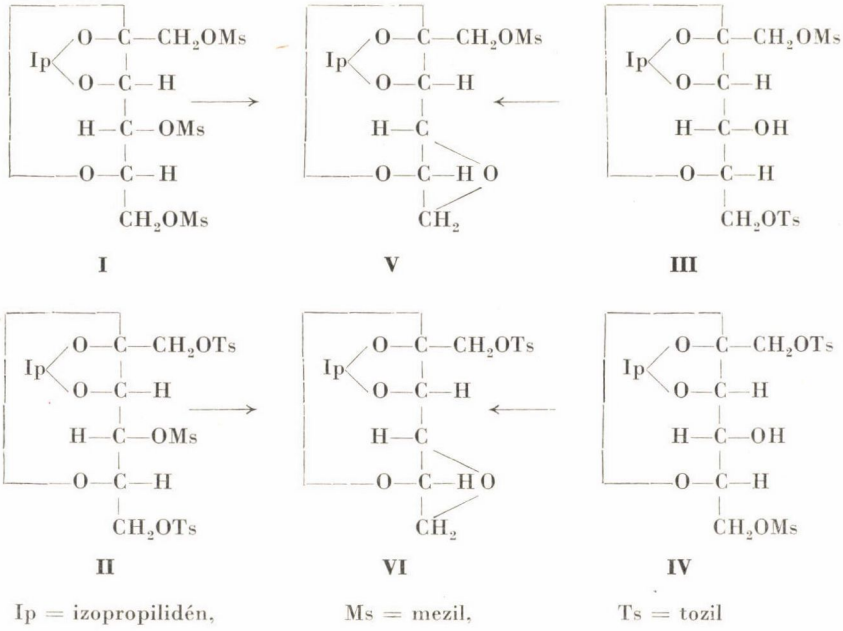
A citosztatikus hatású és a gyógyászatba bevezetett, cukoralkohol típusú Degranol analógiájára előállítottuk egy redukáló monoszacharid, nevezetesen az L-szorbóz 1,6-di-(β-klóretil-amino)-származékát. Ezt a munkát a Debreceni Vegyészkonferencián 1961-ben részben ismertettük [1], most e kísérletek egy olyan mellékágáról számolunk be, amely az eltelt idő alatt — különösen egy külföldi közlemény révén — bizonyos aktualitást nyert [2].

Kísérleteink egyik fázisában szükségessé vált, hogy a tervezett szintézis egyik kulcsvegyületének, az 1,4,6-tri-O-mezil-2,3-O-izopropilidén-α-L-szorbofuranóznak (I) kémiai tulajdonságait behatóbban megvizsgáljuk. Ennek során a trimezilszármazékot többek között nátrium-alkoholáttal — mégpedig n-propanolban oldott egy ekvivalens nátrium-propiláttal — reagáltattuk. Célunk a legreakcióképesebb, hatos helyzetű mezilcsoport eliminációja volt, várakozásunkkal ellentétben azonban a változatlanul maradt kiindulási anyag mellől olyan 109—110°-on olvadó kristályos terméket különítettünk el, amely az izopropilidén-csoporton kívül már csak egy mezilcsoportot tartalmazott. Két ekvivalens nátrium-alkoholát alkalmazása esetén kizárólag ez a termék keletkezett. Mivel az új vegyület sem kettős kötést, sem szabad hidroxilcsoportot nem tartalmazott, fel kellett tételeznünk, hogy a két hiányzó mezilcsoport anhidrovegyület képződése közben hasadt le. Első feltevésünk az volt, hogy a térbelileg igen kedvező 1,6-anhidro szerkezettel van dolgunk, s ennek igazolása céljából az 1,6-di-O-tozil-2,3-O-izopropilidén-4-O-mezil-α-L-szorbofuranózt (II) reagáltattuk két ekvivalens nátrium-propiláttal. Ebből ugyanis 1,6-anhidrogyűrű kialakulása esetén az előzőekben ismertetett mezil-anhidroszármazéknak kellett volna képződnie. Valóban a mezil-anhidro-származékhoz hasonló tulajdonságokkal rendelkező, tehát szabad hidroxilcsoportot és telítetlenséget nem tartalmazó vegyületet nyertünk, a 115—116°-on olvadó kristályos anyag azonban nem mezil-, hanem tozilszármazéknak bizonyult.

Annak eldöntésére, hogy a további két lehetséges anhidroszerkezet közül az 1,4- vagy a 4,6-származékkal állunk szemben, a szóban forgó anhidrovegyületeket a 2,3-O-izopropilidén-α-L-szorbofuranóz olyan 1,6-di-O-szulfonil-

* Az MTA Szerves Kémiai Bizottságának 1966. december 2-i ülésén elhangzott előadás.

származékaiból is előállítottuk, amelyekben a szulfonilcsoportok nem voltak azonosak. Így azt találtuk, hogy az 1-O-mezil-2,3-O-izopropilidén-6-O-tozil-α-L-szorbofuranózból (**III**) a mezil-anhidroszármazék, az 1-O-tozil-2,3-O-izopropilidén-6-O-mezil-α-L-szorbofuranózból (**IV**) pedig a tozil-anhidrovegyület keletkezik. Mivel mindkét reakció folyamán az 1-es szénatomon levő szulfonil-oxi-csoportok maradtak változatlanul, nyilvánvaló, hogy mindkét esetben 4,6-anhidroszármazék, nevezetesen az 1-O-mezil-2,3-O-izopropilidén-4,6-anhidro-α-L-szorbofuranóz (**V**), illetve a megfelelő 1-O-tozil-származék (**VI**) keletkezett.



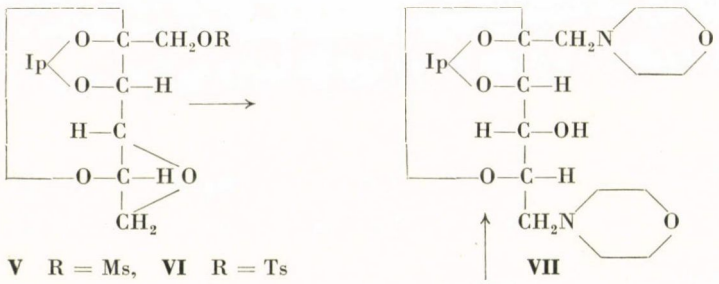
Ip = izopropilidén, Ms = mezil, Ts = tozil

A vegyes 1,6-di-O-szulfonil-származékokat úgy állítottuk elő, hogy az 1-O-mezil-2,3-O-izopropilidén-α-L-szorbofuranózt és a megfelelő 1-O-tozil-vegyületet parciálisan tozileztük, illetve mezileztük.

A 4,6-oxetán-szerkezet mellett szól az új **V** és **VI** anhidroszármazékok sajátságai közül többek között az, hogy a gyűrű nukleofil ágensekkel, pl. morfolinnal már aránylag enyhe kísérleti körülmények között is felnyílik. Mivel eközben a gyűrűfelnyílás mellett az 1-es helyzetű szulfoniloxicsoport is morfolinnal helyettesítődik, kristályos dimorfolino-didezoxi-származékhoz jutottunk. Ez a feltételezhetően 1,6-dimorfolino-vegyület módot nyújtott az oxetán-származékok konfigurációs viszonyainak tisztázására is. Amennyiben ugyanis sikerül igazolni, hogy a morfolinocsoportok valóban az 1,6-os szénatomon helyezkednek el, akkor nyilvánvaló, hogy az oxetángyűrű felnyílása morfolin-

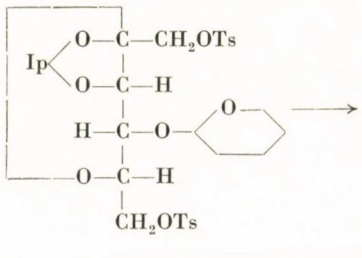
nak a 6-os szénatom felé irányuló nukleofil támadása következtében ment végbe, tehát a 4-es szénen inverzió nem történhetett, s így az oxetángyűrű, valamint a dimorfolino-származék 4-es hidroxiljának térállása azonos.

A dimorfolino-származék szerkezetének igazolását úgy oldottuk meg, hogy a Reichstein-féle 1,6-di-O-tozil-2,3-O-izopropilidén-α-L-szorbofuranóz 4-es hidroxilját a nukleofil ágensekkel szemben stabilis 2-tetrahidropiranil-csoporttal védtük, és ezt a ditozil-tetrahidropiranil-származékot (**VIII**) reagáltattuk morfolinnal. A nyert dimorfolino-tetrahidropiranil-vegyületet (**IX**), amelyben a morfolincsoportok valóban csak az 1,6-os szénatomokon helyezkedhetnek el, parciális savas hidrolízisnek vetettük alá. A tetrahidropiranil-csoport lehasításával nyert 1,6-dimorfolino-1,6-didezoxi-2,3-O-izopropilidén-α-L-szorbofuranóz (**VII**) minden tekintetben azonosnak bizonyult az oxetánszármazékokból nyert termékkel. Mivel a tetrahidropiranil-csoport bevitele és lehasítása folyamán az érintett hidroxilcsoport konfigurációja nem változik, s a Reichstein-féle L-szorbóz-származékból indultunk ki, a **VII** dimorfolino-vegyület 4-es hidroxiljának, s ezzel együtt az **V** és **VI** oxetánszármazékok gyűrűjének L-szorbóz-konfigurációja bizonyítást nyert. Inverzió tehát sem az oxetángyűrű keletkezésekor, sem felnyitásakor nem történt.

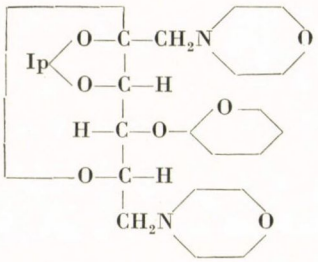


V R = Ms, **VI** R = Ts

VII



VIII



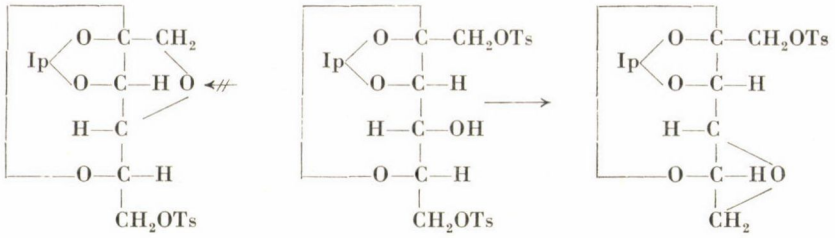
IX

Az ismertetett két új anhidroszármazék azért érdemel említést, mert előállításuk és szerkezetfelderítésük időpontjában [3] mindössze két közleményben találtunk említést hasonló típusú, oxetángyűrűt tartalmazó cukor-

származékokról, ugyanakkor etilénoxid-típusú, illetve 5 vagy 6 tagú anhidrogyűrűs cukrok leírása nagy számban szerepel a szakirodalomban. Az egyik leírt oxetánszármazék LEVENE és RAYMOND 1,2-O-izopropilidén-3,5-anhidro--α-D-xilofuranóza [4], a másik a HUDSON és munkatársai által leírt 1,3-anhidro--2,4-O-metilén-D,L-xilit, illetve ennek néhány származéka [5]. Az utóbbi néhány évben azonban már nagyobb érdeklődés mutatkozott az oxetángyűrűs cukorszármazékok iránt, amit az e tárgyú közlemények növekvő száma jelez [6—13].

Az újabb közlemények közül különösen érdekes volt számunkra TOKUYAMA és munkatársainak munkája [14], amelyben ugyan oxetángyűrűs cukorszármazékról nincs szó, ellenben leírják az L-szorbóz ötös gyűrűt tartalmazó új anhidro-származékát, az általunk előállított tozil-anhidro-származékkal (**VI**) izomer 1,4-anhidro-2,3-O-izopropilidén-6-O-tozil-α-L-szorbofuranózt (**X**). Az új vegyület előállítása úgy történt, hogy az 1-O-acetil-2,3-4,6-di-O-izopropilidén--α-L-szorbofuranóz parciális hidrolízisével nyert 1-O-acetil-2,3-O-izopropilidénszármazékot tozilezték, majd a nyert di-O-tozil-vegyületet, amelyről feltételezték, hogy a megfelelő 4,6-di-O-tozil-származékkal azonos, alkálikus behatásnak vetették alá. A nyert feltételezetten 1,4-anhidro-6-O-tozil-származék (**X**) elvileg L-szorbóz, illetve L-pszikóz konfigurációjú lehet. A japán szerzők egy később ismertetendő kísérlet alapján az L-szorbóz konfiguráció mellett döntöttek. Ez az első meglepő megállapítás a dolgozatban, amelyre felfigyeltünk, hiszen abban az esetben, ha hasonló gyűrűképződés során a kilépő szulfoniloxicsoport aszimmetriás szénatomról távozik, mindig inverzió történik, tehát jelen esetben L-pszikóz-származékot kellett volna kapni. A következő észrevételünk az volt, hogy az új 1,4-anhidro-származék (**X**) fizikai állandói igen jó egyezést mutattak a mi 4,6-anhidro-származékunk (**VI**) adataival, s így felmerült annak a lehetősége, hogy a két anyag azonos. A kérdés gyors eldöntését lehetővé tette TOKUYAMA és munkatársainak az a kísérlete, amelynek alapján anhidro-származékuk L-szorbóz-konfigurációja mellett döntöttek. A szóban forgó anhidro-származékot (**X**) ugyanis 1,6-di-O-tozil-2,3-O-izopropilidén-α-L--szorbofuranózból (**XI**) is előállították alkálikus kezeléssel. A termék konfigurációját illető következtetésük így valóban helytállónak látszik, hiszen a gyűrűzárásnak ebben az esetben inverzió nélkül kell végbemennie. Az ellentmondás oka abban rejlik, hogy a reakció folyamán valójában nem az 1,4-, hanem a 4,6-anhidro-származék keletkezik. Megismételtük ugyanis TOKUYAMA és munkatársainak kísérletét, és azt találtuk, hogy 1,6-di-O-tozil-2,3-O-izopropilidén-α-L-szorbofuranózt (**XI**) az általuk leírt módon etanolban oldott kálium-hidroxiddal kezelve, az igen jó hozammal nyert termék minden tekintetben — beleértve az infravörös abszorpciós spektrumot is — azonos az általunk bizonyított szerkezetű 1-O-tozil-2,3-O-izopropilidén-4,6-anhidro-α-L-szorbofuranózzal (**VI**). Így bebizonyosodott, hogy a japán szerzők által 1,4-anhidro--2,3-O-izopropilidén-6-O-tozil-α-L-szorbofuranóznak (**X**) vélt termék valójában

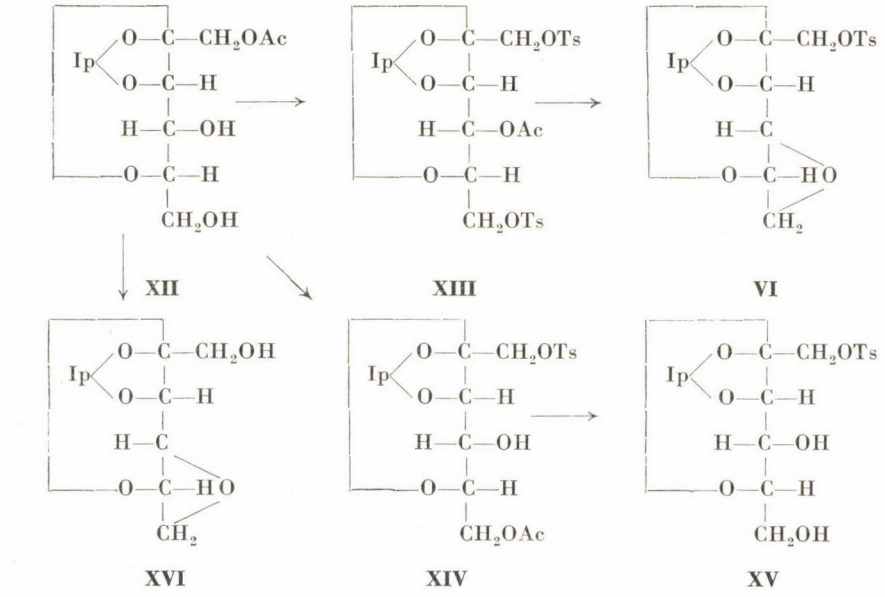
az általunk előállított 1-O-tozil-2,3-O-izopropilidén-4,6-anhidro-α-L-szorbofuranózzal (VI) azonos.



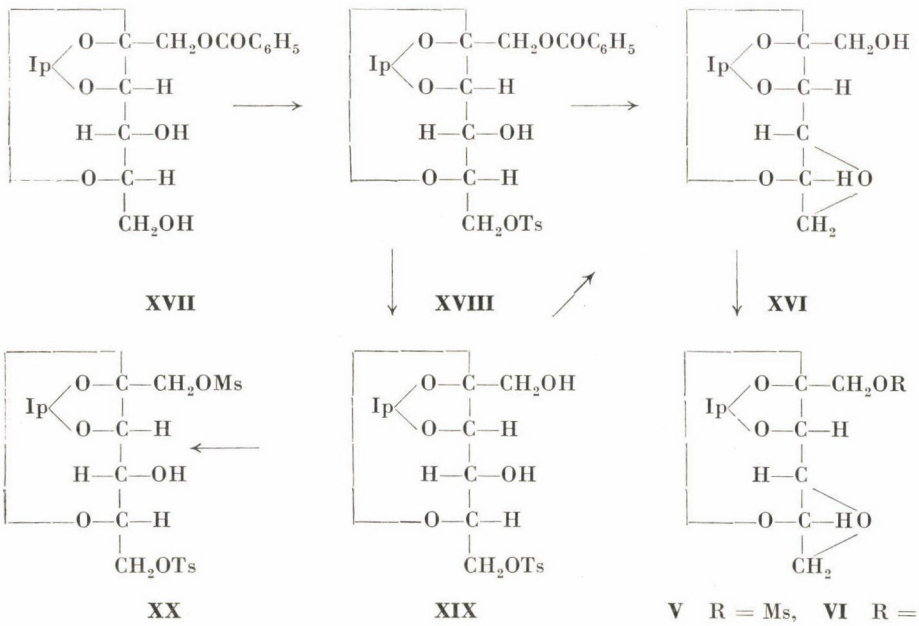
X XI VI

Felmerül a kérdés, hogy mi lehet a magyarázata ennek a tévedésnek. Az 1-O-acetil-2,3-O-izopropilidén-α-L-szorbofuranózt (XII) TOKUYAMA és munkatársai szerint előállítva és tozilezve, a nyert szirupot az általuk leírt módon alkálikus kezelésnek vetettük alá. A reakcióelegyből a már említett 1-O-tozil-2,3-O-izopropilidén-4,6-anhidro-α-L-szorbofuranóz (VI) mellől az ismert 1-O-tozil-2,3-O-izopropilidén-α-L-szorbofuranózt különítettük el, továbbá egy 102—103°-on olvadó kénmentes, kristályos terméket. Az a tény, hogy két olyan vegyületet nyertünk, amelyek 1-es helyzetű hidroxilcsoportja tozilezve van, arra enged következtetni, hogy a kísérlet folyamán acilvándorlás következett be, és az 1-es szénatomon levő hidroxilcsoport szabaddá vált. Valószínű, hogy az acilvándorlás mindkét lehetséges módon végbement. A 4-es hidroxilra történő vándorlás esetén mód van a XIII di-O-tozil-származék képződésére, amely alkálikus behatásra alakul át a 4,6-anhidro-vegyületté (VI). Ha az acetilcsoport a 6-os szénen levő hidroxilra vándorol, akkor megvédi ezt a tozilezéstől, s az 1-O-tozil-6-O-acetil-származékból (XIV), amelyet nem különítettünk el, képződhet alkálikus behatásra az 1-O-tozil-2,3-O-izopropilidén-α-L-szorbofuranóz (XV). Az említett 102—103°-on olvadó termékről feltételeztük, hogy az eddig ismeretlen 2,3-O-izopropilidén-4,6-anhidro-α-L-szorbofuranózzal (XVI) azonos, amelynek képződése úgy képzelhető el, hogy acilvándorlás nem történik, és csupán a 6-os helyzetű hidroxilcsoport tozileződik, majd végül alkálikus behatásra kialakul a 4,6-anhidrogyűrű.

Feltételezésünket az alábbi szerkezetbizonyító szintézissel igazoltuk. Az ismert 1-O-benzoil-2,3-O-izopropilidén-α-L-szorbofuranózt (XVII) parciálisan tozileztük, majd a nyert 1-O-benzoil-6-O-tozil-származékot (XVIII) nátrium-hidroxiddal reagáltattuk. A nyert 2,3-O-izopropilidén-4,6-anhidro-α-L-szorbofuranóz (XVI) azonos volt a bizonyítandó szerkezetű 102—103°-on olvadó termékkel, szerkezetét készítésmódján kívül igazolja az a tény is, hogy mezilezéssel, illetve tozilezéssel a megfelelő autentikus 1-O-mezil-, illetve 1-O-tozil-4,6-anhidro-származékká (V, VI) alakítható át.



Ac = acetil



Befejezésül még egy vitatható megállapításra szeretnénk rámutatni TOKUYAMA és munkatársai dolgozatában. Az 1-O-acetil-2,3-O-izopropilidén-α-L-szorbofuranóz tozilezésével nyert szirupot alkálikus kezelésnek alávetve, a reakcióelegyből egy kristályos mono-O-tozil-származékot is izoláltak, amelyet

2,3-O-izopropilidén-6-O-tozil-α-L-szorbofuranóznak tekintenek. Véleményünk szerint ez a termék nem lehet a feltételezett 6-O-tozil-származék, hiszen ez a vegyület alkálikus behatásra minden bizonnyal igen érzékeny, és a készítése során alkalmazott körülmények között a kénmentes 4,6-anhidro-származékká kellene átalakulnia.

Nézetünk alátámasztására az 1-O-benzoil-2,3-O-izopropilidén-6-O-tozil--α-L-szorbofuranózból (**XVIII**) Zemplén-féle dezacilezéssel valóban előállítottuk a 103—104°-on olvadó 2,3-O-izopropilidén-6-O-tozil-α-L-szorbofuranózt (**XIX**), amelynek szerkezetét úgy igazoltuk, hogy parciális mezilezéssel a bizonyított szerkezetű 1-O-mezil-2,3-O-izopropilidén-6-O-tozil-α-L-szorbofuranózzá (**XX**) alakítottuk át. Végül megállapítottuk, hogy a szóban forgó 2,3-O-izopropilidén--6-O-tozil-származék (**XIX**) feltételezésünknek megfelelően, a japán dolgozatban megadott módon etanolban oldott kálium-hidroxiddal melegítve nem állandó, hanem 2,3-O-izopropilidén-4,6-anhidro-α-L-szorbofuranózzá (**XVI**) alakul át. Így tehát a TOKUYAMA és munkatársai közleményében leírt módon a 2,3-O-izopropilidén-6-0-tozil-α-L-szorbofuranóz valóban nem állítható elő.

ÖSSZEFOGLALÁS

Előállítottuk az L-szorbóz néhány, oxetángyűrűt tartalmazó új származékát, nevezetesen a 2,3-O-izopropilidén-4,6-anhidro-α-L-szorbofuranózt (**XVI**), valamint ennek mezil- (**V**) és tozilszármazékát (**VI**), továbbá igazoltuk az új vegyületek szerkezetét. Kísérleteink során megállapítottuk, hogy a TOKUYAMA és munkatársai által leírt [14] 1,4-anhidro-2,3-O-izopropilidén-6-O-tozil-α-L-szorbofuranóz (**X**) valójában az általunk előállított és igazolt szerkezetű 1-O-tozil-2,3-O-izopropilidén-4,6-anhidro-α-L-szorbofuranózzal (**VI**) azonos.

IRODALOM

1. FEHÉR, Ö., VARGHA, L.: Acta Chim. Hung. **37,** 443 (1963)
2. FEHÉR, Ö., VARGHA, L.: Acta Chim. Hung. **50,** 371 (1966)
3. FEHÉR, Ö.: Citosztatikus hatású új cukorszármazékok előállítása. (Kandidátusi értekezés, 1961)
4. LEVENE, P. A., RAYMOND, A. L.: J. Biol. Chem. **102,** 331 (1933)
5. HANN, R. M., RICHTMYER, N. K., DIEHL, H. W., HUDSON, C. S.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 561 (1950)
6. HORWITZ, J. P., CHUA, J., URBANSKI, Y. A., NOEL, M.: J. Org. Chem. **28,** 942 (1963)
7. DOERR, I. L., CODINGTON, J. F., FOX, J. J.: J. Org. Chem. **30,** 467 (1965)
8. CODINGTON, J. F., DOERR, I. L., FOX, J. J.: J. Org. Chem. **30,** 476 (1965)
9. BUCHANAN, J. G., OAKES, E. M.: Carbohydrate Res. **1,** 242 (1965)
10. AUSTIN, P. W., BUCHANAN, J. G., OAKES, E. M.: Chem. Comm. **1965,** 374
11. HASLAM, E., RADFORD, T.: Chem. Comm. **1965,** 632
12. HORWITZ, J. P., CHUA, J., DA ROOGE, M. A., NOEL, M., KLUNDT, I. L.: J. Org. Chem. **31,** 205 (1966)
13. HORWITZ, J. P., CHUA, J., NOEL, M.: Tetrahedron Letters No. 13, 1343 (1966)
14. TOKUYAMA, K., KIYOKAWA, M., HOKI, N.: Bull. Chem. Soc. Japan **36,** 1392 (1963)

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

KOMPLEXEK INFRAVÖRÖS SPEKTROMETRIÁS VIZSGÁLATÁNAK FONTOSABB EREDMÉNYEI*

BURGER KÁLMÁN, a kémiai tudományok doktora

(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke, Budapest)

Érkezett: 1966. november 3-án

Amikor a komplexképződés során a ligandumok a központi atomhoz koordinálódnak, a fém—ligandum koordinatív kötések kialakulása megváltoztatja a ligandum elektronszerkezetét, energiaállapotát és szimmetriaviszonyait is. E változások megváltoztatják a ligandum rezgéseit és ezzel rezgési színképét. A ligandumokat magában foglaló új molekula, a komplex, olyan új rezgéseket is végez, amelyekkel a szabad ligandumok nem rendelkeznek. A komplexmolekulák szerkezete, szimmetriája, a koordinatív kötések erőssége, a komplexmolekulának a környezettel (oldószer, külső szférában kötött ionok, más molekulák stb.) való kölcsönhatása mind rányomja a bélyegét a komplex rezgési színképére. Ezért váltak a rezgési színképek felvételével és vizsgálatával foglalkozó kísérleti eljárások: az *infravörös spektrometria* és a *Raman spektrometria* a koordinációs kémia fontos vizsgálómódszereivé.

E módszerek egyik legfontosabb előnye a többi szerkezetvizsgáló módszerrel (röntgendiffrakció, mágneses magrezonancia, elektronspinrezonancia stb.) szemben, hogy rövid idő alatt, munkaigényes kiértékelő módszerek nélkül is, adnak bizonyos felvilágosítást a molekula szerkezetére vonatkozólag. Egyes koordinációs kémiai kérdések egyedül az infravörös színkép alapján megválaszolhatók, más esetekben értékes adatokkal egészítik ki az egyéb vizsgálatokat.

1. Fémkomplexek rezgési színképe

A fémkomplexek, még a legegyszerűbbek is, az összetett molekulák csoportjába tartoznak. Nagy molekulák színképének elméleti analízise még a molekulák szerkezetének ismeretében is bonyolult feladat. Ez az oka annak, hogy csak néhány egyszerűbb összetételű, vagy nagyobb szimmetriájú komplexre végeztek kvantitatív csoportelméleti számításokat. Egyébként megelégedtek a színképek szemikvantitatív, vagy éppen kvalitatív értelmezésével. A spektrumok ilyen elemzésénél az alábbi — teljesen sohasem teljesülő — fel-

* Az MTA Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottságának 1966. október 11-i ülésén bemutatott összefoglaló.

tételezések alapján szokás a rezgési sávoknak a megfelelő kötésekhez történő hozzárendelését megkísérelni:

1. A ligandum normál rezgéseit a komplexképzés csak kismértékben változtatja meg.

2. A ligandum rezgései nem, vagy kismértékben csatolódnak egy másik ligandum, vagy a váz rezgéseihez, vagyis csatolások kevéssé deformálják a ligandum színképét.

3. A ligandumnak a központi atomhoz történő koordinációja nem változtatja meg annyira a ligandum szimmetriaviszonyait, hogy a ligandum rezgési színképének ismeretében ne lehetne a komplex színképében megjelenő sávokat értelmezni.

A továbbiakban bemutatásra kerülő vizsgálati eredmények mutatják, hogy a felsorolt feltételezések csak korlátozott mértékben érvényesek. Segítségükkel mégis lehetséges volt számos fémkomplex színképének értelmezése.

1.1. Ligandumrezgés és vázrezgés

A fémkomplexek rezgési színképében alapvetően háromfajta rezgési típussal kell számolnunk:

A) A ligandumra, annak szabad állapotában is jellemző *ligandumrezgések*, amelyek a komplexképzés hatására kismértékben megváltoznak ugyan, de a ligandum színképének ismeretében a megfelelő kötésekhez hozzárendelhetők.

B) A komplexmolekula egészére jellemző *vázrezgések*.

C) Csatolt rezgések, amelyek két vagy több ligandum rezgéseinek csatolása, a ligandumrezgésnek vázrezgéssel való csatolása, vagy többféle vázrezgés csatolása útján jöhetnek létre.

1.2. Fém—donoratom kötések

A komplexek vázrezgései közül a legfontosabbak a fém—donoratom kötés rezgései, amelyek közvetlen információt nyújtanak az adott komplexben a koordinatív kötés erősségére és jellegére vonatkozólag. Ezért ezeknek a rezgéseknek a megbízható azonosítása a komplexkémikus számára különösen fontos. A központi atom nagy tömege és a koordinatív kötés viszonylag kis kötésrendje miatt a kötés vegyértékrezgése a kis frekvenciatartományban jelenik meg. Ez a sávok megbízható azonosítását még olyan egyszerű rendszerben is, mint az amminkomplexek, sokszor nehézkessé és bizonytalanná teszi. Az újabb vizsgálatok során, részben csoportelméleti számításoknak, részben a rezgés szimmetriaviszonyainak, részben közvetett bizonyítékoknak (pl. transz hatás, stabilitási viszonyokkal való összevetés stb.) az alapján mégis mind több fém—donoratom rezgés megbízható azonosítása történt

meg. Az ezekből az adatokból számított kötésállandók a komplexkémikus számára alapvető fontosságú adatok.

1.2.1. Fém—szén kötések

A cianid komplexekben a fém—szén koordinatív kötés vegyértékrezgésének és az M—C≡N és C—M—C deformációs rezgéseknek a hozzárendelése céljából elvégezték több különböző szimmetriájú cianid komplex normálkoordináta analízisét [96, 98, 136]. Megállapították, hogy az M—C vegyértékrezgések 500—350 cm^{-1}, az M—C≡M deformációs rezgések 370—250 cm^{-1} színképtartományban, a C—M—C vegyértékrezgések 100 cm^{-1} körül helyezkednek el. Néhány kísérletileg meghatározott M—C vegyértékrezgés értéket az I. táblázat mutat be [35, 131].

I. táblázat

Cianid komplexek fém—szén vegyértékrezgése, cm^{-1}

Komplex	M—C
$Fe(CN)_6^{4-}$	584
$Fe(CN)_6^{3-}$	505
$Co(CN)_6^{3-}$	564
$Cr(CN)_6^{3-}$	462
$Mn(CN)_6^{3-}$	514

A fém—szén kötés vegyértékrezgése a komplexek normálkoordináta analízise alapján a fém-karbonilokban is ismert. E vegyületek szerkezeti és kötési kérdéseivel kapcsolatos kérdéseket Bor [19] kitűnő monográfiája részletesen tárgyalja. Ezért ezekre itt nem térünk ki.

1.2.2. Fém—nitrogén kötések

Az ammóniakomplexekben a fém—nitrogén kötés vegyértékrezgésének hozzárendelésével többen is foglalkoztak. Hill [90], majd Kobayski [110] a komplexek színképében 650—850 cm^{-1} között megjelenő sávot tulajdonították a Me—N vegyértékrezgésnek. Nakagawa [132, 135] kimutatta, hogy az a sáv NH_3 kaszáló rezgés. Powell [164] az 500 cm^{-1} körül megjelenő kis intenzitású sávot rendelte az M—N vegyértékrezgéshez. Ezt a hozzárendelést Block [17] normálkoordináta analízise is alátámasztotta. Barrow [6] viszont a 330 cm^{-1} közül megjelenő nagyobb intenzitású sávot tartotta az M—N vegyértékrezgéséhez tartozónak. Az ő hozzárendelését Bertin [13] számításai látszottak igazolni. Nakamoto [141], majd újabban Nakagawa [137] ismételt vizsgálatai nyomán ma már biztosnak tekinthető, hogy Powell hozzárendelése volt a helyes. Az egyaránt jó nevű szerzőktől származó egymásnak

ellentmondó adatok mutatják, hogy a koordinatív kötéshez tartozó rezgések hozzárendelése milyen nehézségekkel járhat.

1.2.3. Fém—oxigén kötések

MARTELL és munkatársai [145, 146, 149] behatóan foglalkoztak az acetil-aceton és származékai fémkomplexei infravörös színképének az elemzésével. Vizsgálataik során kimutatták, hogy a fém—oxigén kötés vegyértékrezgése ezekben a komplexekben 500—400 cm^{-1} színképtartományban jelenik meg. Ezt a hozzárendelést HESTER és PLANE [86] Raman-vizsgálatai is alátámasz-

II. táblázat

*Acetil-acetonát komplexek fém—oxigén vegyértékrezgése, kötésállandói és stabilitási állandói**

Központi atom	M—O	Kötésállandó 10^5 din/cm	lg β_2
Pd(II)	464	2,65	27,1
Cu(II)	455	2,20	14,9
Ni(II)	452	2,05	10,4
Zn(II)	422	1,50	8,8
Al(III)	490	2,60	
Co(III)	466	2,40	
Cr(III)	459	2,30	
Fe(III)	434	1,65	

*NAKAMOTO, K., MCCARTHY, P. J., RUBY, A., MARTELL, A. E.: J. Am. Chem. Soc. **83**, 1066, 1272 (1962).

tották. Az M—O vegyértékrezgés-sávok frekvenciájának és a komplexek stabilitási állandóinak a nagysága mint a II. táblázatban összefoglalt adatokból kitűnik, azonos irányban változik. Ez természetes is, hiszen az M—O kötésrend növekedése a komplex stabilitásának növekedését jelenti. Így olyan esetekben, ahol egyensúlymérési adatok nem állnak rendelkezésre, a komplex stabilitásviszonyaira ezek az infravörös adatok utalhatnak. Figyelembe véve azonban, hogy a komplexek kelátgyűrűjében az M—O, C—O és C—C kötések konjugációjával is számolni kell, és így „tiszta" M—O vegyértékrezgés nem lesz, csak teljesen analóg komplexek M—O rezgései hasonlíthatók össze a stabilitásviszonyok megismerésének igényével.

A karbonát és nitrát komplexekben az M—O vegyértékrezgés frekvenciája felvilágosítást nyújt arra nézve, hogy ezek az anionok egy vagy kétfogú ligandumként kötődnek-e a fémhez [198]. A karbonát komplexekben a karbonát kétfogú ligandumként történő koordinációja esetén az infravörös színképben két, az M—O vegyértékrezgésnek megfelelő sáv jelenik meg 370—400 cm^{-1} környékén, míg az egyik oxigén koordinációja esetén egyetlen sáv 350 cm^{-1}-nél.

1.2.4. Fém—foszfor kötések

GOGGIN és GOODFELLOW [73] szerint a platina—foszfor vegyértékrezgés 442—410 cm^{-1} között jelenik meg, a legkülönbözőbb mononukleáris platina(II)-komplexekben.

ADAMS és munkatársai [1, 2] rámutattak, hogy a fém—donoratom kötés erőssége más a cisz és más a transz vegyes komplexekben. Platina-halogenidek trietil-foszfinnal képezett vegyes komplexei esetében a transz izomerben a platina—foszfor kötés 418—406 cm^{-1} között, míg a cisz izomerben 440—425 cm^{-1} között jelenik meg.

1.2.5. Fém—halogenid kötések

ADAMS [1] megpróbálkozott a fém—halogenid kötéshez tartozó vegyértékrezgés hozzárendelésével különböző platina- és palládium-halogenidek foszfort, ként vagy szelént tartalmazó ligandumokkal (PCl_3, PR_3, SR_2, SeR_2 stb.) képezett vegyes komplexeiben. A vizsgált komplexek egy része polinukleáris volt. Halogenidhidak kötötték össze a fématomokat. Megállapítást nyert, hogy a hídként szereplő halogenidek esetében a fém—halogenid kötés vegyértékrezgésének frekvenciája kisebb, mint a megfelelő terminális fém—halogenid kötéseké. E vegyes komplexekben a halogenid tömegének növekedésével a kötés erőssége csökken, a vegyértékrezgés frekvenciája a halogenidek $Cl^- > Br^- > I^-$ sorában is csökken (III. táblázat).

III. táblázat

A fém—halogenid kötések vegyértékrezgései (cm^{-1}) *palládium- és platinakomplexekben**

1. Platinakomplexek

Halogenid	Terminális M—X kötés	M—X hídkötés	
Klorid	360—340	335—310	295—250
Bromid	260—235	230—210	190—175
Jodid	200—170	190—150	150—135

2. Palládiumkomplexek

Halogenid	Terminális M—X kötés	M—X hídkötés	
Klorid	370—345	310—300	280—250
Bromid	285—265	220—185	200—165

*ADAMS, D. M., CHANDER, P. J.: Chem. Comm. **1966**, 68.

COONEY és HALL [46] kimutatták, hogy a $Hg(CN)_2$ halogenidtartalmú vizes oldatának Raman-színképében megjelent a fém—halogenid kötés vegyértékrezgésének sávja. Ezzel bizonyították a vegyes komplexek képződését.

1.3. A komplexképződés hatása a ligandum rezgési színképére

A komplexképződés a ligandum rezgéseit is megváltoztatja. A ligandum donoratomjának a központi atomhoz történő koordinációja ui. megváltoztatja a ligandum szimmetriáját. A komplex kialakulása megváltoztatja a ligandum egyes atomjain az elektronsűrűséget és ezzel a ligandum egyes kötéseinek rendjét stb. Kelátgyűrű képződése esetén a molekulában új konjugációs lehetőségek alakulnak ki, ami újabb csatolt rezgéseket eredményez. Mindezek a változások a ligandum infravörös színképének bizonyos megváltozását okozzák.

1.3.1. A komplexképződés hatása a ligandum szimmetriájára

A ligandum donoratomjának a központi atomhoz történő koordinációja a ligandum szimmetriáját csökkenti. A szimmetriacsökkenés olyan rezgések sávjainak a megjelenését teszi lehetővé az infravörös színképben, amelyek a szabad ligandumban a kiválasztási szabályok értelmében nem voltak infravörösaktívak. A szabad ionban egyenértékű kötések koordinált állapotban megszűnnek egyenértékűek lenni. Ez egyes sávok felhasadását eredményezi. Jól látható ez a változás olyan egyszerű ionok és komplexeik színképén, mint pl. a nitrát.

A nitrátion rezgési színképének a komplexképződés hatására bekövetkező változását HESTER és PLANE [88] újabban fém-nitrátok telített vizes oldatainak Raman-színképén mutatta be. A nitrátionnak a fémionokkal való kölcsönhatása azt eredményezi, hogy a szabad állapotban D_{3h} szimmetriájú ligandum szimmetriája C_{2v}-re csökken. Ennek megfelelően a nitrátion 1400, 1052 és 720 hullámszámnál megjelenő sávjai mellett 1470—1540, 1315—1360, 1040, 810—830 és 735—760 cm^{-1}-nél öt újabb sáv jelenik meg a komplexek színképében. Bár e szerzők a fém—nitrát—oxigén kötéshez a megfelelő rezgési sávot nem tudták hozzárendelni, a nitrát színképében a komplexképződés okozta felhasadás nagyságából a komplexek következő stabilitási sorrendjére lehetett következtetni: $Th^{4+} > In^{3+} > Cu^{2+} > Hg^{2+} > Ce^{3+} > Ca^{2+}$.

MIANO [129] analóg módon mutatta ki a nitrátion koordinációját a higany(II) központi atomhoz az acetonáttartalmú higany(II)-nitrát vegyes komplexekben.

1.3.2. A komplexképződés hatása a ligandum elektronszerkezetére és kötésviszonyaira

Minél erősebben koordinálja a központi atom a donoratom szabad elektronpárját, vagyis minél erősebb a keletkező koordinatív kovalens kötés, annál jobban csökken az elektronsűrűség a ligandumon, elsősorban annak donoratomján.

A donoratomon az elektronsűrűség megváltozása megváltoztatja a ligandum egyes kötéseinek, elsősorban a donoratom és a hozzákapcsolódó szomszédos atom közötti kötésnek a jellegét, erősségét. Ezzel a kötés vegyérték- és deformációs rezgései is megváltoznak.

Az aminkomplexekben az N—H vegyértékrezgés frekvenciája kisebb, mint a szabad ligandum N—H vegyértékrezgéséé, de nagyobb mint az ammóniumion megfelelő rezgéséé [66]. Különböző fémek analóg összetételű aminkomplexeiben a komplexstabilitás növekedésével az N—H vegyértékrezgés frekvenciája csökken, indikálva, hogy az M—N kötés erősségének növekedésével az N—H kötés erőssége csökken.

A C≡N kötés vegyértékrezgése a *cianidion* koordinációjának hatására ellenkező irányú változást mutat, mint az N—H rezgés az ammónia koordinációja során. A fémkomplexekben ui. a C≡N vegyértékrezgés frekvenciája nagyobb, mint a cianidionban. A komplexek stabilitásának növekedésével a C≡N rezgés frekvenciája nő (IV. táblázat) [55, 56, 96, 190].

IV. táblázat

A cianidion és komplexei C≡N *vegyértékrezgésének frekvenciái*, cm^{-1}

Komplex	C≡N
CN^-	2080
$Ni(CN)_4^{2-}$	2135*
$Pd(CN)_4^{2-}$	2143**
$Pt(CN)_4^{2-}$	2150***
$Ag(CN)_2^-$	2140****

* El Sayed, M. F. A., Sheline, R. K.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 702 (1956).
** El Sayed, M. F. A., Sheline, R. K.: J. Inorg. Nucl. Chem. **6**, 187 (1958).
*** Sweeny, D. M., Nakagawa, I., Mizushima, S., Quagliano, J. V.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 889 (1956).
**** Jones, L. H.: J. Chem. Phys. **25**, 379 (1956); **26**, 1578 (1957).

A vizes oldatban egymás mellett lépcsőzetesen képződő cianidkomplexek C≡N kötéseinek vegyértékrezgései különböző hullámszámnál jelennek meg az infravörös színképben [103, 156, 157] (V. táblázat). A központi atomhoz kötött ligandumok számának növekedése a C≡N vegyértékrezgés frekvenciá-

V. táblázat

Lépcsőzetesen képződő cianidkomplexek C ≡ N *vegyértékrezgései*, cm^{-1} (vizes oldatban mérve)*

Komplex	C≡N cm^{-1}	Moláris extinkciós koefficiens
$Ag(CN)_2^-$	2135	264
$Ag(CN)_3^{2-}$	2105	379
$Ag(CN)_4^{3-}$	2092	556
$Cu(CN)_2^-$	2125	165
$Cu(CN)_3^{2-}$	2094	1090
$Cu(CN)_4^{3-}$	2076	1657
$Hg(CN)_2$	2194	3
$Hg(CN)_3^-$	2161	26
$Hg(CN)_4^{2-}$	2143	113
$Ni(CN)_4^{2-}$	2124	1068
$Ni(CN)_5^{3-}$	2102	1730

*Jones, L. H. és munkatársai: J. Chem. Phys. **22**, 965 (1954); **24**, 293 (1956); J. Inorg Nucl. Chem. **13**, 286 (1960); **20**, 19 (1961).

jának csökkenésével jár. A lépcsőzetesen képződő komplexekre jellemző infravörös sávok segítségével meghatározható, a központi atomot és ligandumot különböző arányban tartalmazó vizes oldatokban, az egyes komplexrészecskék koncentrációja és így a komplex lépcsőzetes stabilitási állandói. Chantry és Plane [38] Ramanszínkép mérések segítségével ily módon határozták meg több cianidkomplex stabilitását.

Az oxim-kelátok (dimetil-glioxim [29], szalicil-aldoxim [30] komplexek) C=N sávjának frekvenciája már nem olyan egyértelműen függ a komplexstabilitástól, mint pl. az aminkomplexek N—H sávjáé, vagy a cianidkomplexek C≡N sávjáé. A komplexek stabilitásának növekedésével az oxim C=N vegyértékrezgésének frekvenciája általában nő. Kivételt képeznek a vas(II) komplexek, amelyekben nagy stabilitásuk ellenére a C=N rezgés frekvenciája a legkisebb. Ezekben a komplexekben ui. a donoratomon az elektronsűrűséget, de a komplexek stabilitását is, kettős hatás: a koordinatív σ kötés és a viszontkoordináció együttesen szabja meg. A viszontkoordináció pedig fém → ligandum irányú elektronátadásával kompenzálhatja az elektronsűrűség csökkenését a donoratomon, melyet az erősebb koordinatív σ kötés létrehozott.

A fémkarbonilokban az M—C kötés vegyértékrezgése frekvenciájának növekedésével a CO vegyértékrezgés frekvenciája csökken [14, 49, 52, 65, 97, 133, 152, 162] (VI. táblázat).

Az acetilaceton fémkomplexeinek stabilitását [93] és a komplexben kötött acetil-aceton karbonilcsoportja C=O rezgésének frekvenciáját [146] összevetve is azt tapasztaljuk, hogy a komplexek stabilitásának növekedésével a C=O kötéserősség csökken (VII. táblázat).

VI. táblázat

A szén-monoxid és néhány fémkarbonil infravörös rezgési frekvenciái (cm^{-1})

	CO vegyértékrezgés	MC vegyértékrezgés	MC kötés erőállandója
CO	2143		
$Ni(CO)_4$	2057	422	$2{,}52 \cdot 10^5$
$Co(CO)_4$	1918	532, 439	$3{,}55 \cdot 10^5$
$Fe(CO)_4$	1788	550, 464	$4{,}06 \cdot 10^5$

VII. táblázat

Az acetil-aceton-komplexek C=O és C—C *sávjainak frekvenciái* és a stabilitási állandók***

Központi atom	C—O	C—C	lg β_2
Pd(II)	1547	1570	27,1
Cu(II)	1554	1580	14,93
Ni(II)	1592	1592	10,38
Co(II)	1601	1601	9,51

* NAKAMOTO, K. és munkatársai: J. Am. Chem. Soc. **83,** 1066, 1272 (1961).
** IZATT, R. M. és munkatársai: J. Phys. Chem. **58,** 1133 (1954).

Az acetil-acetonát-komplexek kelátgyűrűjében elég nagy mérvű a konjugáció. Ezzel magyarázható, hogy a komplexstabilitások változásának hatására a C—C kötés a C=O kötéssel analóg változást mutat. A C—C és C=O kötés vegyértékrezgésének közel azonos értéke is bizonyítja a gyűrű konjugált voltát. A C—C és C=O kötés helyett helyesen C=C és C=O kötést kell írnunk.

Olefinek ezüst-fluor-boráttal képezett komplexeinek vizsgálata során QUINN és munkatársai [165—167] kimutatták, hogy a komplexben kötött olefinek C=C kötése vegyértékrezgésének frekvenciája kisebb, mint a szabad ligandum megfelelő rezgésé (VIII. táblázat).

VIII. táblázat

$AgBF_4 \cdot 2$ olefin *összetételű komplexek* C=C *vegyértékrezgésének frekvenciája,** cm^{-1}

Olefin	Szabad ligandum	Komplex
Propilén	1642	1587
Izobutén	1647	1587
Cisz-2-butén	1653	1595
Transz-2-butén	1673	1614
2-Metil-2-butén	1669	1596
2,3-Dimetil-2-butén	1672	1599

*QUINN és munkatársai: Proc. I. C. C. C. VIII. Vienna 1964.

2. Néhány koordinációs kémiai probléma infravörös spektrometriás vizsgálata

2.1. Kötésizoméria-vizsgálat

Több szerző is rámutatott arra [7, 120, 130, 155, 199], hogy a rodanidion mind a kénen, mind a nitrogénen levő elektronpárjával kapcsolódhat a komplex központi atomjához. Ezért háromféle rodanid komplexet különböztethetünk meg: *M—SCN tiocianát- M—NCS izotiocianát* komplexeket és *rodanidhidat* tartalmazó M—SCN—M komplexeket.

Szabályos komplexek esetében a központi atom határozza meg, hogy a rodanid a kén, vagy nitrogén elektronpárjával kapcsolódik-e a fémhez. Az Ahrland—Chatt háromszögbe tartozó fémek pl. általában tiocianát komplexeket, míg a többi fém izotiocianátokat képez.

Turco és Pecil [202] mutattak rá először, hogy vegyes komplexekben a másik ligandum jellege szabja meg, hogy a rodanid hogyan kötődik a központi atomhoz. Így különböző ligandumok jelenlétében ugyanaz a fém képezhet tiocianát és izotiocianát komplexeket is. A platina(II) és palládium(II) $M(NH_3)_2(SCN)_2$ vegyes komplexeiben pl. a rodanidion a kén, míg az $M[P(C_2H_5)_3]_2(NCS)_2$ vegyes komplexekben a nitrogén elektronpárjával kötődik a központi atomhoz. Turco és Pecil szerint π akceptor vegyes ligandum a központi atomon az elektronsűrűséget csökkenti és ezzel megakadályozza a központi atom nem σ kötő d pályáiról a rodanid kénje szabad dπ pályáira történő elektronátadást, azaz a viszontkoordinációt. Ezzel megszűnik az a stabilizációs hatás, mely az M—S kötés kialakulását biztosította.

Burmeister és Basolo [7, 31] széles körű kísérletsorozattal alátámasztották, sőt tovább is fejlesztették Turco és Pecil [202] fenti megállapításait. Számos új tiocianát és izotiocianát vegyes komplexet állítottak elő (IX. táb-

IX. táblázat

Palládium(II) és platina(II) rodanid vegyes komplexek C—S *és* C—N *vegyértékrezgésének frekvenciái*, cm^{-1}

1. Tio-cianátkomplexek

Központi atom	Ligandum	C≡N	C—S
Pt	NH_3 (cisz)	2116	698
Pt	NH_3 (transz)	—	706
Pt	etilén-diamin	2114	696
Pd	$Sb(C_6H_5)_3$	2119—2115	—
Pt	$Sb(C_6H_5)_3$	2123—2120	—
Pd	γ-pikolin	2109	702
Pd	4-n amil-piridin	2111	707
Pd	o-fenantrolin	2114	696
Pd	tio-karbamid	2107	703
Pd	etilén-tio-karbamid	2101	701

2. Izotio-cianát-komplexek

Pd	$P(nC_4H_9)_3$	2103	847
Pd	$P(C_6H_6)_3$	2093	853
Pt	$P(C_6H_5)_3$	2097	859
Pd	$As(nC_4H_3)_3$	2111	844
Pd	piridin	2115	865
Pt	piridin	2123	847

lázat). Többek között megállapították, hogy míg a palládium(II) trifenil-foszfin vegyes komplexeiben a rodanid a nitrogénjével, addig a trifenil-stibin vegyes komplexben a kénatom elektronpárjával kötődik a palládiumhoz. Ebből arra következtettek, hogy a mind π akceptorképesség, mind más tulajdonságok szempontjából e két ligandum közé eső trifenil-arzin tiocianát és izotiocianát vegyes komplexe is előállítható. Kísérletük sikerrel járt, előállították az első valódi tiocianát—izotiocianát kötésizomereket. Ugyancsak valódi kötésizomerek keletkezését biztosította a dipiridil ligandum is (X. táblázat).

X. táblázat

Kötésizomer komplexek C≡N *és* C—S *vegyértékrezgései**

Komplex	C≡N	C—S	Szín
$[Pd(As(C_6H_5)_3)_2(SCN)_2]$	2119	—	narancssárga
$[Pd(As(C_6H_5)_3)_2(NCS)_2$	2089	854	citromsárga
$[Pd(dip)_2(SCN)_2]$	2117	700	narancssárga
$[Pd(dip)_2(NCS)_2]$	2100	842	citromsárga

*Burmeister, J. L., Basolo, F.: Inorg. Chem. **3**, 1587 (1964).

2.2. Cisz—transz izoméria vizsgálata

A cisz—transz izoméria vizsgálatoknak a komplexkémiában elsősorban a vegyes komplexek tanulmányozása területén van jelentősége. Az MX_4Y_2 összetételű egyfogú ligandumokat tartalmazó vegyes komplexek, az MX_2Y_2 kétfogú (X) és egyfogú (Y) ligandumokat tartalmazó vegyes komplexek cisz és transz izomerek alakjában lehetnek jelen.

A transz izomerek tetragonálisan torzult oktaéder (négyzetes bipiramis) szimmetriájúak, míg a cisz izomerek esetében a szabályos komplex oktaéderes szimmetriája rombos torzulást szenvedett. A transz-izomerek tehát a D_{4h} szimmetriacsoportba, a cisz-izomerek a C_{2v} szimmetriacsoportba tartoznak. A molekula szimmetriájának csökkenése az infravörösaktív rezgések számának növekedését eredményezi. A cisz izomerek infravörös színképében tehát több sáv megjelenése várható, mint a transz izomerében [42, 58, 91, 128].

Kétfogú és egyfogú ligandumokat tartalmazó transz vegyes komplexek szimmetriájának a kétfogú ligandumok donoratomjainak rögzített távolsága miatt okozott kisebb torzulása olyan rezgések *kis intenzitású* sávok alakjában történő megjelenését is lehetővé teszi, amelyek szabályos D_{4h} szimmetria esetében tiltottak. Ilyen komplexek vizsgálatánál a cisz izomerek színképében megjelenő sávok nagyobb intenzitása is lehetővé teszi az izomerek megkülönböztetését.

SPACU és munkatársai [183] a kobalt(III)-dipiridil-klorid vegyes komplex két azonos összegképletű ($[Co(dip)_2Cl_2]Cl$), de különböző színű (rózsaszín és ibolya) izomerjét állították elő. A komplexek infravörös színképének sávgazdagsága, ill. a sávok különböző intenzitása alapján megállapították [181], hogy az ibolyaszínű termék a transz-izomer (XI. táblázat). A táblázat adatai

XI. táblázat

A $[Codip_2(Cl)_2]Cl$ *komplex cisz és transz izomerjének infravörös sávjai* (cm^{-1}) *és a sávok intenzitása** (transzmisszió %)

Adszorpciós sávok helye (cm^{-1})		Adszorpciós sávok intenzitása (transzmisszió %)	
cisz	transz	cisz	transz
732	730	67	55
755	—	50	—
777	774	91	78
812	807	28	21
830	—	37	—
898	900	20	24
905	—	20	
913	—	30	
979	975	20	18
983	—	22	
1005	—	23	
1020	—	29	
1030	1030	31	30
1042	1040	35	36

*SPACU, P., BREZEANU, M., LEPADATU, C.: Revue Roum. Chim. **9**, 475 (1964).

jól mutatják, hogy a rózsaszínű cisz izomer színképében az abszorpciós sávoknak a száma és intenzitása is nagyobb, mint az ibolya transz izomer színképében. Újabb vizsgálatok [57] SPACU e megállapítását nem igazolták. Így e vegyületek szerkezete ma is kétséges.

SPACU és munkatársai [182] nevéhez fűződik a vas(II)-piridin-rodanid $Fe\,pi_4(SCN)_2$ összetételű vegyes komplexei cisz-transz izomeriájának bizonyítása is.

Ismeretesek olyan vegyes komplexek is, amelyek szterikus okok, vagy a ligandumok egy adott elhelyezkedését biztosító más körülmények miatt csak transz karakterűek lehetnek. Pl. a dimetil-glioxim vegyes komplexekben a két ligandummolekulát egysíkban tartó erős intramolekuláris hidrogénhidak biztosítják, hogy a monofunkciós ligandumok csak a z tengely mentén kapcsolódjanak a központi atomhoz, vagyis a transz-izomer képződjék. Az erős intramolekuláris hidrogénhidak jelenléte a vegyes komplexekben infravörös spektrometriás vizsgálatokkal igazolható [28, 71, 127]. A két ligandumot egysíkban tartó intramolekuláris hidrogénhidak létezésének bizonyításával tehát bizonyítást nyerhet a vegyes komplexek transz jellege is. GILLARD és WILKINSON [71] ilyen vizsgálatokkal bizonyították, hogy a TSUCHIDA [201] és SPACU [184] által cisz izomernek tartott kobalt(III)-dimetil-glioxim vegyes komplexek is transz izomerek. BURGER és munkatársai [28] analóg vizsgálatokkal bizonyították a kobalt(II)-dimetil-glioxim halogenid és pszeudohalogenid vegyes komplexeinek transz szimmetriáját.

2.3. Ligandumhidak vizsgálata

A több donoratomot tartalmazó ligandumok rezgési színképe attól függően változik, hogy melyik donoratom koordinálódik a központi atomhoz. Ezen a jelenségen alapulnak a kötésizomeria vizsgálatok. A ligandumhídban két donoratom kapcsolódik fématomhoz. Ez is jellegzetes változást hoz létre a ligandum rezgési színképében. Az infravörös spektrometriás vizsgálatok ezért alkalmasak a többatomos ligandumok hídképzésének vizsgálatára.

MITCHELL [130] megállapítása szerint a rodanidion C≡N vegyértékrezgése a hídban kötött ligandumban a legnagyobb. (A tiocianát komplexekben mért frekvenciánál is nagyobb.) CHATT és DUNCANSON [41] rámutattak, hogy a rodanidhídban 2182—2150 cm^{-1} között van e rezgés frekvenciája, míg a terminálisan kötött rodanidban 2120 cm^{-1} alatt. KŐRÖS és munkatársai [112] a kobalt(II)-pirazin-rodanid, BECK és munkatársai [12] a kobalt(II)-nitrozil-rodanid vegyes komplexekben ezen az alapon mutatták ki a rodanidhidakat.

A C≡N vegyértékrezgés frekvenciájának változása a cianidhidak jelenlétét hasonlóképpen indikálja [50, 71]. A hídban kötött cianidban is nagyobb e rezgés frekvenciája, mint a terminális cianidban. Az $(Na_2[Co(CN_5])_2$ komplexben pl. a cianidhíd C≡N vegyértékrezgés sávja 2202 cm^{-1}-nél, míg a terminális cianidé 2130 cm^{-1}-nél jelent meg.

A CO és NO ligandumok esetében a hídban kötött ligandum vegyértékrezgésének frekvenciája a kisebb, és a terminálisan kötött ligandumé a nagyobb. Jól látható ez a polinukleáris karbonil és nitrozil komplexek vizsgálatának eredményeiből. Előbbieknél a hídban kötött CO vegyértékrezgése 1900—

1800 cm^{-1} között, a terminális ligandumé pedig 2100—2000 cm^{-1} között jelentkezik [20, 34]; utóbbiaknál a hídban kötött NO vegyértékrezgése 1510 cm^{-1} körül, míg a terminális ligandumé 1730 cm^{-1} körül jelenik meg [161].

HALL és munkatársai [82] átmenetifémek 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin szulfát vegyes komplexek vizsgálata során kimutatták, hogy a vas(II)-, kobalt(II)- és nikkel(II)-komplexekben szulfáthidak kötik össze a központi atomokat, míg a réz(II)- és cink(II)-komplexekben a szulfát kétfogú ligandumként van kötve. A felsorolt komplexek kétféle szerkezetét röntgen porvizsgálatok is valószínűsítették.

A példaképpen felsorolt ligandumokon kívül még számos ligandum képes hídkötésre a legegyszerűbbektől, amilyen a OH ion, a legbonyolultabb kelátképzőig [126]. A hídképződést csak néhány esetben vizsgálták infravörös spektrometria segítségével. E vizsgáló módszer alkalmazásától még sok értékes új eredmény várható a polinukleáris komplexek szerkezetének és kötésviszonyainak megismerése területén.

2.4. A viszontkoordináció vizsgálata

A viszontkoordináció infravörös spektrometriás vizsgálata kétféle esetben lehetséges: 1. ha a fém—ligandum kötés vegyértékrezgésének sávja azonosítható. Ilyenkor a viszontkoordinációnak a koordinatív kötésre gyakorolt hatása közvetlenül vizsgálható. 2. Több atomból álló ligandumok esetében a viszontkoordinációnak a ligandum elektronszerkezetére és ezzel rezgéseire gyakorolt hatása észlelhető.

2.4.1. A viszontkoordináció hatása a fém—donoratom kötésre

INSKEEP [92] az 1,10-fenantrolin és 2,2—bipiridil átmenetifém komplexeinek infravörös színképét elemezve rámutatott, hogy a fém—donornitrogén kötés vegyértékrezgése a vas(II)-komplexekben jelentősen nagyobb frekvenciával jelenik meg, mint a többi fémkomplexben (XII. táblázat). A jelenséget a viszontkoordinációnak a fém—ligandum kötésre gyakorolt hatásával értelmezték.

XII. táblázat

Fém—nitrogén kötés vegyértékrezgései (cm^{-1}) *átmenetifémek 2,2-dipiridil* (dip) *és 1,10 fenantrolin* (ofen) *komplexeiben**

Központi atom	dip	ofen
Fe(II)	423	530
Co(II)	264	288
Ni(II)	286	299
Cu(II)	297	300
Zn(II)	280	288

*INSKEEP, R. G.: J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 763 (1962).

NAKAMOTO [140] kimutatta, hogy a viszontkoordináció miatt a glioxál-bisz-metilimin vas(II)-komplexében nagyobb a fém—donor-nitrogén kötés erőssége, mint az analóg nikkel(II)-komplexben. A viszontkoordinációnak a fém—donoratom kötés erősségét növelő hatását mutatja a hexacianoferrát(II)-komplex infravörös színképe is [35].

2.4.2. A viszontkoordináció hatása a ligandum színképére

A viszontkoordinációnak a ligandum infravörös színképére gyakorolt hatását alkalmazták BUSCH és munkatársai [33, 59] az 1,10-fenantrolin, 2,2-bipiridil és néhány más diimin ligandum vas(II)-komplexeiben a kötéstípus igazolására. Vizsgálataikból kitűnt, hogy a vas(II)-komplexekben az imin C=N kötése vegyértékrezgésének frekvenciája jóval kisebb, mint a többi átmenetifém azonos ligandummal képezett komplexeiben. A C=N kettős kötés jellegének csökkenését a viszontkoordináció hatásának tulajdonították.

BURGER és munkatársai [29, 30] a viszontkoordináció hatására a donoratomon bekövetkező elektronsűrűségváltozást indikálták az oximkomplexek C=N vegyértékrezgése frekvenciájának változásával. Vizsgálataik egyértelműen mutatták a viszontkoordinációt a dioximok, szalicil-aldoxim és származékaik vas(II)-komplexeiben.

2.4.3. A viszontkoordináció vegyes komplexekben

Különböző π akceptorképességű ligandumokat tartalmazó vegyes komplexekben az egyik ligandum elősegítheti vagy akadályozhatja a központi atomról a másik ligandum irányába történő elektronátadást.

BURGER és munkatársai [28] kimutatták, hogy a kobalt(II)-dimetil-glioxim jodid és rodanid vegyes komplexeiben a jodid-, ill. a rodanidion a dimetil-glioxim (ill. a kelátgyűrű) irányába történő viszontkoordinációt elősegíti.

A viszontkoordinációnak a karbonil és nitrozil komplexekben és vegyes komplexekben egyaránt fontos szerepe van. E vegyületcsoport részletes vizsgálatával kapcsolatban BORNak [19] a közelmúltban megjelent kitűnő monográfiájára utalunk. A viszontkoordináció vegyes komplexekben történő vizsgálatát tárgyalva nem tekinthetünk el BECK a nitrozilkomplexekkel foglalkozó újabb kutatásainak [10, 11] rövid ismertetésétől. Különböző donor és akceptor tulajdonságú ligandumokat tartalmazó — egyébként analóg — nitrozil vegyes komplexeket vizsgálva kimutatta, hogy a donor tulajdonságú (nem π akceptor ligandumok) az NO ligandum irányába történő viszontkoordinációt elősegítik. A jelentős π akceptor képességű ligandumok hatására viszont az NO ligandumra történő elektronátadás csökken. A viszontkoordinációt az NO vegyértékrezgés frekvenciájának változása indikálja.

Analóg módon vizsgálta Beck egy sor $M(NO)_nL_mX$ vegyes komplexben az NO ligandum irányába történő viszontkoordinációt, ahol L π akceptorképességű ligandum, míg X elektronpár-donor. Eredményeiből néhányat a XIII. táblázatban foglaltunk össze. Az adatokból látható, hogy azonos

XIII. táblázat

Néhány $M(NO)_nL_mX$ *komplex* N—O *vegyértékrezgésének frekvenciái**, cm^{-1}

Komplex	L	X	N—O	
$Mn(NO)_2L_2X$	$P(O_6H_5)_3$	Cl^- Br^- I^-	1750,5 1752,5 1754	1699 1702 1703,5
$Fe(NO)L_2X$	$P(C_6H_5)_3$	Cl^- Br^- I^-	1789 1789,5 1789	1730,5 1733,5 1738
$Ni(NO)L_2X$	$P(C_6H_5)_3$	Br^- I^-		1732 1738

*Beck, W., Lottes, K.: Chem. Ber. **98**, 2657 (1965).

L ligandum esetén az NO irányú elektronátadás a $Cl^- > Br^- > I^-$ sorban csökken, indikálva a halogenidek növekvő π akceptorképességének sorrendjét.

Earnshaw [51] nitrogén-monoxidot a z tengelye mentén koordináló kobalt(II)-N-N'-etilénbis(szalicilimid)-kelátokban vizsgálta meg a szalicilimid gyűrűn elhelyezett elektrofil, ill. nukleofil szubsztituensek hatását az NO irányába történő viszontkoordinációra. A XIV. táblázatban közölt adatok

XIV. táblázat

*Az NO vegyértékrezgés, a kobalt (II) néhány etilén-bisz-szalicilaldimin vegyes komplexében**, cm^{-1}
(Szubsztituens hatás vizsgálata)

Szubsztituens	N—O
5,5'-dinitro	1696
5,5'-diklór	1638
5,5'-dimetil	1614
4,4'-diklór	1686

*Earnshaw, A., Hewlwtt, P. C., Larkworth, L. F.: J. Chem. Soc. **4718** (1965).

azt mutatják, hogy a szalicil-imiden elhelyezkedő elektronszívó csoportok hatására az NO irányába történő viszontkoordináció csökken. A jelenséget az magyarázza, hogy az elektronszívó csoportok hatására megnő a kelátgyűrű irányába az elektronátadás, ami a fém → NO irányú elektronátadást csökkenti.

2.4.4. A viszontkoordináció hatása a sávintenzitásra

JONES [99, 102] mutatta ki, hogy a rezgési sáv intenzitása is felvilágosítást nyújthat a viszontkoordinációra nézve. Arany-cianid halogenidekkel képezett vegyes komplexeinek vizsgálata során a C≡N vegyértékrezgéshez rendelt sáv intenzitásának növekedéséből következtetett viszontkoordináció mértékére [99]. A lineáris NCMCN csoportban a C≡N sáv intenzitása a csoport polarizálhatóságától, azaz az elektronok mozgékonyságától függ [100, 102]. A viszontkoordináció során azzal, hogy a központi atom d elektronjai a ligandum lazító pályáira kerülnek, ez a polarizálhatóság és ezzel a C≡N vegyértékrezgés sávjának az intenzitása megnő. JONES vizsgálatai szerint az arany → cianid irányú viszontkoordináció a vegyes komplexekben a halogenidek $Cl^- <$ $< Br^- < I^-$ sorában nő.

Újabban COOPER [47] mutatott rá, hogy a réz(I)-cianid Raman-színképében a C≡N vegyértékrezgés sávjának rendkívül nagy az intenzitása. E jelenséget ő is a réz → cianid irányú elektronátadással járó viszontkoordinációval értelmezte.

2.5. Néhány fémkomplex vizsgálatának eredményei

2.5.1. Akvokomplexek vizsgálata

A vizes oldatban jelenlevő akvokomplexek vizsgálata infravörös spektrometriás módszerrel nem könnyű feladat. Az oldószer víz rezgési sávjai elfedik a koordinált víz rezgési színképében a fémhez történő kapcsolódás hatására bekövetkező változásokat. Jól vizsgálható azonban a koordináció hatása a víz infravörös színképére kristályvizet tartalmazó szervetlen sók és komplexek esetében.

A fémion belső szférájában valódi ligandumként kötött víz felismerhető arról, hogy az oxigén elektronpárjának a fémionhoz történő koordinációja során $M—O\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$ molekula bólogató, torziós és kaszáló deformációs rezgéseinek sávjai is megjelennek az infravörös színképben. SARTORI [174] normál koordináta analízise szerint a kaszáló rezgés 900 cm^{-1}, a bólogató rezgés 768 cm^{-1}, míg a fém—oxigén vegyértékrezgés 673 cm^{-1} körül jelenik meg. GAMO [58] a 880 és 650 cm^{-1} között megjelenő rezgéseket rendelte a koordinált víz bólogató és kaszáló rezgéséhez.

FUJITA [67] néhány kristályvíztartalmú és a megfelelő vízmentes só, ill. komplex infravörös színképét hasonlította össze. A koordinált vízre jellemző sáv a glicin nikkel(II)-komplexében 795 cm^{-1}-nél, a kristályvizes rézszulfátéban 965 cm^{-1}-nél jelent meg.

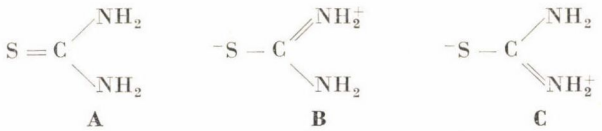
LAFONT [118] a kristályvíztartalmú magnézium-szulfát, ill. cink-szulfát infravörös színképében 370, ill. 394 cm^{-1}-nél megjelenő sávokat a fém—víz-oxigén kötés vegyértékrezgéséhez rendelte.

HESTER és PLANE [86—89] különböző szervetlen sók telített vizes oldatának Raman-színképében azonosították a fémkation és annak belső szférájában koordinatíve kötött vízmolekulák oxigénje közötti fém—oxigén kötés szimmetrikus vegyértékrezgéseinek sávját. E rezgések frekvenciája csak a kationtól függ, ugyanazon kation különböző anionokkal képezett sói oldatában azonos hullámszámnál jelenik meg az M—O sáv (pl. a $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $Cu(ClO_4)$ sók oldatának színképében egyaránt 440 cm^{-1}-nél). Az M—O rezgés frekvenciája felvilágosítást nyújt az akvokomplexek stabilitására vonatkozóan. Az M—O rezgés frekvenciája és ezzel az akvokomplexek stabilitása a kationok következő sorában csökken: Ga^{3+} (475 cm^{-1}), Tl^{3+} (470 cm^{-1}), In^{3+} (465 cm^{-1}), Cu^{2+} (440 cm^{-1}), Zn^{2+} (390 cm^{-1}), Hg^{2+} (380 cm^{-1}) és Mg^{2+} (370 cm^{-1}). A kétértékű fémeknél (a Cu^{2+} kivételével) az M—O rezgés hullámszáma 360—400 között van. A réz(II) akvokomplexének nagyobb stabilitását valószínűleg a Jahn-Teller hatás okozza. A gallium(III), tallium(III) és iridium(III) akvokomplexe nagyobb stabilitásának oka a központi atom nagyobb töltése.

2.5.2. A tiokarbamid komplexeinek vizsgálata

A tiokarbamid fémkomplexeinek infravörös spektrometriás vizsgálatát az teszi indokolttá, hogy a ligandum kétféle donoratomot (ként és nitrogént) tartalmaz. Infravörös spektrometriás vizsgálattal eldönthető, hogy egy adott komplexben melyik donoratom koordinálódik a fémhez.

A tiokarbamid infravörös [117, 191] és Raman [53, 111]-vizsgálatok szerint az alábbi három határszerkezetnek megfelelően léphet reakcióba:



A **B** **C**

A kénatom koordinációja a fémhez a **B** és **C** szerkezet kialakulásának kedvez. A nitrogén koordinációja viszont az **A** szerkezet kialakulását biztosítja.

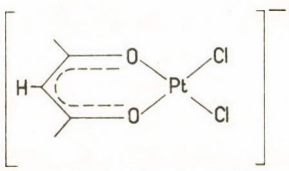
IRVING [189] vizsgálatai szerint a tiokarbamid NH_2 csoportja 1617 cm^{-1} és 1086 cm_2^{-1} körül megjelenő deformációs rezgéseinek frekvenciája a komplexképződés hatására alig változik, míg a C—S vegyértékrezgés a szabad ligandum színképében 730 cm^{-1}-nél megjelenő sávja a komplexképződés hatására a kisebb frekvenciák felé tolódik el. Mindkét jelenség azt bizonyítja, hogy az IRVING által vizsgált mangán(II)-, kobalt(II)-, réz(II)-, cink(II)-, higany(II)-,

kadmium(II) és ólom(II) komplexekben a tiokarbamid a kén donoratommal kötődik a fémhez.

2.5.3. Az acetil aceton platina(II) komplexeinek vizsgálata

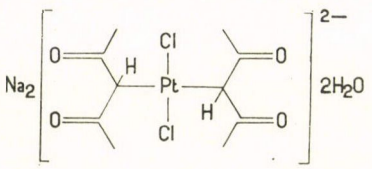
Már WERNER [203] utalt arra, hogy az acetil-aceton ligandum komplexeiben, többféle módon kapcsolódhat a fémhez. Újabb vizsgálatok [4, 60, 118, 142] e ligandum többféle kötésizomerjének létezését mutatták ki.

NAKAMOTO és BEHNKE [142] az acetil-aceton platina(II) komplexeinek vizsgálata során a ligandum hat kötésizomerjét állították elő és vizsgálták. A hat izomer négy alapvető csoportba osztható: (1) kelátkomplex — a ligandum oxigén donoratomjaival kapcsolódik a fémhez (**I** képlet); (2) platina —

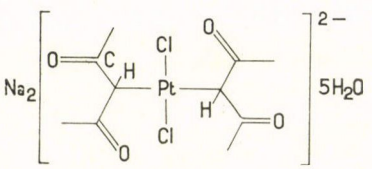


I

szén kötést tartalmazó komplexek (**II** és **III** képlet); (3) szénatommal és

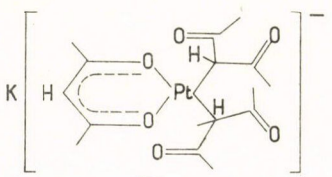


II

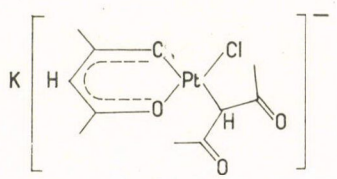


III

oxigénatommal a platinához kötődő ligandumokat tartalmazó komplex (**IV** és **V** képlet); (4) a platinához π-kötéssel kapcsolódó ligandumot tartalmazó

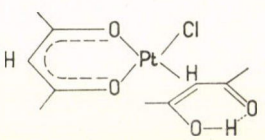


IV



V

komplex (**VI** képlet).



VI

2.5.4. Aminosav-komplexek vizsgálata

A komplexek színképét a szabad ligandumok színképeivel összevetve több kutató is megállapította, hogy a komplexképződés hatására az NH vegyértékrezgés frekvenciája csökken [175—178, 186]. SHARMA [177] a β-alanin komplexek e rezgésének frekvenciáját a komplexszorzatok függvényében ábrázolva lineáris összefüggést kapott. SHARMA [178] vizsgálatai szerint más aminosavkomplexek N—H vegyértékrezgése is a komplexstabilitások növekedésével csökken. Az N—H vegyértékrezgés sávjának eltolódásából mások [107, 168] is következtettek a fém—nitrogén kötés jellegére és erősségére. GRADDON [76] vizsgálatai nyomán azonban az így kapott adatokat igen óvatosan kell kezelnünk. Az aminosavak komplexeiben is, miként más amin komplexekben, az aminocsoport hidrogénje inter- és intramolekuláris hidrogénhidakat képezhet. Hidrogénhidak kialakulása pedig nagyobb változást okoz az NH rezgésekben, mint a fém—nitrogén kötés erősségének megváltozása.

LANE és munkatársai [116, 134] normálkoordináta analízis alapján több aminosav-komplex színképében elvégezték a fém—nitrogén vegyértékrezgéshez tartozó sávok egzakt hozzárendelését. Eredményeik e kötés jelentékeny kovalens jellegét igazolták.

A karboxilcsoport rezgéseinek a komplexképződés hatására bekövetkező változásainak értelmezése nehezebb feladat. A karboxilcsoport oxigénjei koordinálódhatnak a központi atomhoz, vagy hidrogénhíd kötéssel kapcsolódhatnak egy szomszédos komplexmolekula aminocsoportjához, vagy kristályvíz molekulájához. NAKAMOTO [147] több aminosavkomplex infravörös színképét szilárd állapotban vízmentes és kristályvizet tartalmazó alakjában és D_2O oldatban felvéve mutatta be a hidrogénhíd képződésének hatását a karboxilcsoport rezgéseire. A karboxilcsoport egyik oxigénjének koordinációja a központi atomhoz, vagy hidrogénhíd kötéssel történő kapcsolódása más molekulákhoz egyaránt a két C—O sáv egymástól történő eltávolodását okozza. Abban az esetben, ha a különböző fémek azonos aminosavval képezett komplexeinek az összetétele és szimmetriája azonos, tehát feltételezhető, hogy azonos mértékben és jelleggel képződnek a karboxilcsoport rezgéseit megváltoztató hidrogénhidak, a két C—O sáv távolsága arányos a fém—oxigén kötés erősségével.

2.5.5. A dimetil-glioxim komplexeinek vizsgálata

A komplexek infravörös színképében az OH vegyértékrezgés sávjainak jellege és helye felvilágosítást nyújt a hidrogénhidakról. RUNDLE és PARASOL [170] voltak az elsők, akik a dimetil-glioximnak és nikkel(II)-komplexének infravörös színképét összehasonlítva utaltak a komplexben kötött két ligan-

dum oximcsoportjait összekötő hidrogénhidak jelenlétére. Rámutattak, hogy a szabad ligandum 3100 hullámszámnál megjelenő OH vegyértékrezgés sávja a komplexben 1775 cm^{-1}-nél jelent meg. Ez utóbbi kis intenzitású sáv deuterálás hatására eltűnt, ezért tartotta RUNDLE a hidrogénhídban kötött OH vegyértékrezgéséhez tartozónak. HADŽI [15, 16] kimutatta, hogy e sáv valójában az OH deformációs rezgéshez tartozik, és a 2350 cm^{-1}-nél megjelenő kis intenzitású széles sávot rendelte az OH vegyértékrezgéséhez. BURGER és munkatársai [29] a ligandum és a komplexek színképét összevetve az OH sáv jellegéből és frekvenciájából kimutatták, hogy az MA_3 összetételű kobalt(III)-komplex kivételével az összes vizsgált komplexben lényegében hasonló jellegű hidrogénhíd van (XV. táblázat).

XV. táblázat

Néhány átmenetifém dimetil-glioxim-komplex infravörös sávjainak hullámszáma, cm⁻¹*

Központi atom	OH	C = N	N–O
Cu(II)	2600	1590	1212, 1109
Ni(II)	2346	1576	1241, 1103
Co(II)	3250	1571	1253, (1212) 1085
Fe(II)	3250	1560	1196, 1067
Co(III)	3430	1568	1221, 1089
Fe(III)	3200	1595	1190, 1069
Pd(II)	2350	1552	1259, 1091
Pt(II)	2350	1550	1262, 1089

*BURGER K., RUFF I., RUFF F.: Magyar Kém. Foly. **70**, 351 (1964).

A vas(III)-komplexben is — miként a kétértékű fémek komplexeiben — a két dimetil-glioxim ligandum egy síkban, vagy közel egy síkban helyezkedik el. Ilyen szimmetria mellett alakulhat ki a jellemző stabilis hidrogénhíd, amelyet az infravörös spektrum mutat. A vas(III)-komplex analízise is bizonyítja, hogy e komplexekben is — hasonlóan a kétértékű fémek komplexeihez — a fém : dimetil-glioxim arány 1 : 2.

A CoA_3 összetételű kobalt(III)-komplex 3430 hullámszámon megjelenő nagy intenzitású sávjának formája és frekvenciája a többi komplex hidrogénhídjától alapjában különböző, jelentékenyen gyengébb hidrogénhídra utal. E komplexben a három dimetil-glioxim molekula oktaéderesen kell hogy elhelyezkedjen. Így a planáris komplexekkel analóg hidrogénhíd képződésére nincs lehetőség.

Az *o-kinon-dioxim*-komplexek infravörös színképében a dimetil-glioxim-komplexekével analóg hidrogénhídra utaló OH sávok jelentek meg [27]

A komplexek összetételét is figyelembe véve megállapítható, hogy az o-kinondioxim a dimetil-glioximmal analóg összetételű és szerkezetű kelátokat képez.

A dioxim komplexek kelátgyűrűjének tagja az oxim C=N kötése. A C=N kötés vegyértékrezgésének a komplexképződés hatására bekövetkező változásából következtethetünk a fém → ligandum irányú elektronátadással járó viszontkoordinációra a kelátgyűrűben.

IRODALOM

1. Adams, D. M., Chander, P. J.: Chem. Comm. **1966,** 68
2. Adams, D. M., Chatt, J., Geratt, J., Westland, A. D.: J. Chem. Soc. **1964,** 734
3. Ahrland, S., Chatt, J., Davies, N. R.: Quart. Rev. (London) **12,** 265 (1958)
4. Allen, G.: Nature **202,** 589 (1964)
5. Ballhausen, C. J.: Introduction to ligand field theory. (Mc Grow Hill, New York,) 1962
6. Barrow, G. M., Koneger, R. H., Basolo, F.: J. Inorg. Nucl. Chem. **2,** 340 (1956)
7. Basolo, F., Baddly, W. H., Burmeister, J. L.: Inorg. Chem. **3,** 1202 (1964)
8. Basolo, F., Hammaker, G. S.: J. Am. Chem. Soc. **82,** 1001 (1960)
9. Basolo, F., Hammaker, G. S.: Inorg. Chem. **1,** 1 (1962)
10. Beck, W.: Z. anorg. allg. chem. **333,** 115 (1964)
11. Beck, W., Lottes, K.: Chem. Ber. **98,** 2657 (1965)
12. Beck, W., Lottes, K.: Z. anorg. allg. chem. **335,** 258 (1965)
13. Bertin, E. P., Nakagawa, I., Mizushima, S., Lane, T. J., Quagliano, J. V.: J. Am. Chem. Soc. **80,** 525 (1958)
14. Bigorgne, M.: J. Inorg. Nucl. Chem. **8,** 113 (1958)
15. Blinc, R., Hadži, D.: J. Chem. Soc. **1958,** 4537
16. Blinc, R., Hadži, D.: Spectrochim Acta **16,** 853 (1960)
17. Block, H.: Trans. Faraday Soc., **55,** 867 (1959)
18. Bonquet, G., Bigorgne, M.: Proc. 9. ICCC St Moritz-Bad, 1966
19. Bor Gy.: A fém-karbonilok és származékaik kémiája. (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1966
20. Bor, Gy., Markó, L.: Spectrochim. Acta **15,** 747 (1959); **16,** 1105 (1960)
21. Brodersen, K.: Z. anorg. allg. chem. **298,** 142 (1959)
22. Burger K.: Magyar Kém. Foly. **67,** 519 (1961)
23. Burger, K., Egyed, I.: J. Inorg. Nucl. Chem. **27,** 2361 (1965); Magyar Kém. Foly. **71** 144 (1965)
24. Burger K., Korecz L., Manuaba I.B.A., Mag P.: Magyar Kém. Foly. **72,** 224 (1966)
25. Burger, K., Pintér, B.: J. Inorg. Nucl. Chem. (Megjelenés alatt)
26. Burger, K., Pintér, B., Bihari, A.: Proc. Conf. Phys. Chem., Budapest, 1966. 597 o.
27. Burger, K., Ruff, I.: Acta Chim. Hung. **49,** 1 (1966)
28. Burger, K., Ruff, I., Ruff, F.: Proc. Symp. Coord. Chem. Tihany, 1964; (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1965, 205 o.; Magyar Kém. Foly. **70,** 394 (1964)
29. Burger, K., Ruff, I., Ruff, F.: J. Inorg. Nucl. Chem. **27,** 179 (1965); Magyar Kém. Foly. **70,** 351 (1964)
30. Burger, K., Ruff, F., Ruff, I., Egyed, I.: Acta Chim. Hung. **46,** 1 (1965); Magyar Kém. Foly. **71,** 282 (1965)
31. Burmeister, J. L., Basolo, F.: Inorg. Chem. **3,** 1587 (1964)
32. Busch, D. H., Bailar, J. C. Jr.: J. Am. Chem. Soc., **75,** 4574 (1953); **78,** 716 (1956)
33. Busch, D. H., Bailar, J. C. Jr.: J. Am. Chem. Soc., **78,** 1137 (1956)
34. Cable, J. W., Nyholm, R. S., Sheline, R. K.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 3373 (1954)
35. Cagliotti, V., Sartori, G., Furlani, C.: J. Inorg. Nucl. Chem. **8,** 87 (1958); **13,** 22 (1960)
36. Cannon, C. G.: Spectrochim. Acta **10,** 341 (1958)
37. Chamberlain, M. M., Bailar, J. C. Jr.: J. Am. Chem. Soc. **81,** 6412 (1959)
38. Chantry, G. W., Plane, R. A.: J. Chem. Phys. **33,** 736 (1960); **34,** 1268 (1961); **35,** 1027 (1961)
39. Charles, R. G., Freiser, H., Friedal, R., Hilliard, L. E., Johnston, W. D.: Spectrohim. Acta **8,** 1 (1956)
40. Chatt, J.: J. Chem. Soc. **1949,** 3340
41. Chatt, J., Duncanson, L. G.: Nature **178,** 997 (1956)
42. Chatt, J., Duncanson, L. A., Gatehouse, B. M., Lewis, J., Nyholm, R. S., Tobe, M. L., Todd, P. F., Venanzi, L. M.: J. Chem. Soc. **1959,** 4073

43. CHATT, J., DUNCANSON, L. A., VENANZI, L. M.: J. Chem. Soc. **1955**, 4456, 4461; **1956**, 2712
44. CHATT, J., DUNCANSON, L. A., VENANZI, L. M.: J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 67 (1958)
45. CLEARE, M., GRIFFITH, W. P.: Proc. 9. ICCC St Moritz-Bad 1966
46. COONEY, R. P. J., HALL, J. R.: J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 1679 (1966)
47. COOPER, D., PLANE, R. A.: Inorg. Chem. **5**, 16 (1966)
48. COTTON, F. A.: The infra-red spectra of transitional metal complexes (Modern coordination chemistry) Szerk.: LEWIS, J. és WILKINS, R. G. (IntersciencePubl., New York) 1960
49. CRAWFORD, B. L., CROSS, P. C.: J. Chem. Phys. **6**, 525 (1938)
50. DOWS, D. A., HAIM, A., WILMARTH, W. K.: J. Inorg. Nucl. Chem. **21**, 33 (1961)
51. EARNSHAW, A., HEWLETT, P. C., LARKOWRTHY, L. F.: J. Chem. Soc. **1965**, 4718
52. EDGELL, W. F., HUFF, J., THOMAS, J., LEHMAN, H., ANGEL, C., ASATO, G.: J. Am. Chem. Soc. **82**, 1524 (1960)
53. EDSALL, J. T.: J. Phys. Chem. **41**, 133 (1937)
54. ELLIS, B., PYSZORA, H.: Nature **181**, 181 (1958)
55. EL SAYED, M. F. A., SHELINE, R. K.: J. Am. Chem. Soc., **78**, 702 (1956)
56. EL SAYED, M. F. A., SHELINE, R. K.: J. Inorg. Nucl. Chem. **6**, 187 (1958)
57. ERICKSON, N. E., SUTIN, N.: Inorg. Chem. **5**, 1834 (1966)
58. FAUST, J. P., QUAGLIANO, J. V.: J. Am. Chem. Soc., **76**, 5346 (1944)
59. FIGGINS, P. E., BUSCH, D. H.: J. Phys. Chem. **65**, 2236 (1961)
60. FIGGS, B. N.: Nature **195**, 1278 (1962)
61. FISCHER, E. O., HAFNER, W.: Z. Naturforsch. **10.b**, 665 (1955)
62. FRASSON, E., BARDI, R., BEZZI, S.; Acta Cryst. **12**, 201 (1959)
63. FRASSON, E., PANATTONI, C.: Acta Cryst. **13**, 893 (1960)
64. FRASSON, E., PANATTONI, C., ZANNETTI, R.: Acta Cryst. **12**, 1027 (1959)
65. FRIEDEL, R. A., WENDER, I., SHUFLER, S. L., Sternberg, H. W.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 3951 (1955)
66. FUJITA, J., NAKAMOTO, K., KOBAYASKI, M.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 3295 (1956)
67. FUJITA, J., NAKAMOTO, K., KOBAYASHI, M.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 3963 (1956)
68. GAMO, I.: Bull. Chem. Soc., Japan **34**, 760, 765, 1430, 1433 (1961)
69. GATEHOUSE, B. M., LIVINGSTON, S. E., NYHOLM, R. S.: J. Chem. Soc. **1957**, 4222
70. GATEHOUSE, B. M., LIVINGSTON, S. T., NYHOLM, R. S.: J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 75 (1958)
71. GILLARD, R. D., WILKINSON, G.: J. Chem. Soc. **1963**, 6041
72. GODYCKI, L. E., RUNDLE, R.: Acta Cryst. **6**, 487 (1953)
73. GOGGIN, G., GOODFELLOW, R. J.: J. Chem. Soc. **1965**, 5257
74. GOLDBERG, D. E., FERNELIUS, W. C.: J. Phys. Chem. **63**, 1246 (1959)
75. GOULDEN, J. D. S.: Chem. Ind. (London) **1960**, 721
76. GRADDON, D. P., MUNDAY, L.: J. Inorg. Nucl. Chem., **23**, 231 (1961)
77. GRAY, L. S. JR., FASSEL, V. A., KNISELEY, R. N.: Spectrochim. Acta **16**, 514 (1960)
78. GRISON, E., De VRIES, X.: Acta Cryst **3**, 290 (1950)
79. HAAS, M., SUTHERLAND, G. B. B. M.: Proc. Roy. Soc. (London) **A236**, 427 (1956)
80. HADZI, D., SHEPPARD, N.: Proc. Roy. Soc. **A 216** 247 (1957)
81. HAIM, A., WILMARTH, W. K.: J. Am. Chem. Soc. **83**, 509 (1961)
82. HALL, J. R., KENNARD, C. H. L., PLOWMAN, R. A.: J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 467 (1966)
83. HALMANN, M., PINCHAS, S.: J. Chem. Soc. **1958**, 3264
84. HERZBERG, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. (Van Nostrand, New York) 1945
85. HERZBERG, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure. Diatomic Molecules. (Van Nostrand, New York), 1950
86. HESTER, R. E., PLANE, R. A.: Inorg. Chem. **3**, 513 (1964)
87. HESTER, R. E., PLANE, R. A.: Inorg. Chem. **3**, 768 (1964)
88. HESTER, R. E., PLANE, R. A.: Inorg. Chem. **3**, 769 (1964)
89. HESTER, R. E., PLANE, R. A.: J. Chem. Phys. **40**, 411 (1964)
90. HILL, D. G., ROSENBERG, A. F.: J. Chem. Phys. **22**, 148 (1954); **24**, 1219 (1956)
91. HUGHES, M. N., MCWHIMMIE, X. X.: J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 1659 (1966)
92. INSKEEP, R. G.: J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 763 (1962)
93. IZATT, R. M., HAAS, C. G., BLOCK, B. P., FERNELIUS, W. C.: J. Phys. Chem. **58**, 1133 (1954)
94. JACIMIRSZKIJ K. B.: Zs.: Neorg. Him. **2**, 2346 (1957)
95. JEFFERY, J. W.: Nature **159**, 610 (1947)
96. JONES, L. H.: J. Chem. Phys. **25**, 379 (1956); **26**, 1578 (1957); **27**, 468, 665 (1957); **29**, 463 (1958); **36**, 1209 (1962)
97. JONES, L. H.: J. Chem. Phys. **23**, 2448 (1955) **28**, 1215 (1958); J. Mol. Spectroscopy **5**. 133 (1960)

98. JONES, L. H.: J. Mol. Spectroscopy **8,** 105 (1962)
99. JONES, L. H.: Inorg. Chem. **2,** 777 (1963)
100. JONES, L. H.: Inorg. Chem. **3,** 1581 (1964)
101. JONES, L. H.: J. Chem. Phys. **43,** 594 (1965)
102. JONES, L. H.: Proc. Symp. Coord. Chem. Tihany, 1964 (Akadémiai Kiadó, 1965) 349 o.
103. JONES, L. H., PENNEMAN, R. A.: J. Chem. Phys. **22,** 965 (1954)
104. JONES, R. N., FORBES, W. F., MUELLER, W. A.: Can. J. Chem. **35,** 504 (1957)
105. JÖRGENSEN, S. M.: Z. anorg. allgem. Chem., **5,** 169 (1893)
106. KAGARISE, R. E.: J. Phys. Chem. **59,** 271 (1955)
107. KENNELY, M. M.: Spectrochim. Acta **15,** 296 (1959)
108. KERLER, W., NEUWIRTH, W., FLUCK, E.: Z. Phys. **175,** 200 (1963)
109. KIRSCHENBAUM, D. M., PARKER, F. S.: Science **128,** 1430 (1958)
110. KOBAYASHI, M., FUJITA, J.: J. Chem Phys. **23,** 1354 (1955)
111. KOHLROSCH, K. W. F., WAGNER, J.: Z. Phys. Chem. B **45,** 229 (1940)
112. KŐRÖS, E., NELSON, S. M., PAULIK, E., ERDEY, L., RUFF, F.: Proc. Symp. Coord. Chem. Tihany, 1964, (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1965, 295 o.
113. KRIMM, S., LIANG, C. Y., SUTHERLAND, G. B. B. M.: J. Chem. Phys. **25,** 778 (1956)
114. LAFONT, R.: C. R. Acad. Sci. Paris **244,** 1481 (1957)
115. LAKATOS B.: Bevezetés a komplex vegyületek ktistálytér és ligandumtérelméletébe. (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1965
116. LANE, T. J., DURKIN, J. A., HOOPER, R. J.: Spectrochim. Acta **20,** 1013 (1964)
117. LECOMTE, J., FREYMANN, R.: Bull. Chem. Soc. France **8,** 601, 612, (1941)
118. LEWIS, J.: J. Chem. Soc. **1965,** 6740
119. LEWIS, J., NYHOLM, R. S., SMITH, P. W.: J. Chem. Soc. **1961,** 4590
120. LINDQUIST, I., STRANDBERG, B.: Acta Cryst. **10,** 176 (1957)
121. LIPPINCOTT, E. R., NELSON, E. D.: J. Chem. Phys. **21,** 1307 (1953)
122. LIPPINCOTT, E. R., NELSON, E. D.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 4990 (1955)
123. LIPPINCOTT, E. R., NELSON, E. D.: Spectrochim. Acta **10,** 307 (1958)
124. LORD, R C., MERRIFIELD, R. E.: J. Chem. Phys. **21,** 166 (1953)
125. LUCCHESI, P. J., GIASSON, W. A.: J. Am. Chem. Soc. **48,** 1347 (1956)
126. MARTELL, A. E.: Proc. Symp. Coord. Chem. Tihany, 1964 (Akadémiai Kiadó, 1965) 165 o.
127. MCDANIEL, D. H., BROWN, H. C.: J. Org. Chem. **23,** 420 (1958)
128. MERRITT, P. E., WIBERLEY, S. E.: J. Phys. Chem. **59,** 55 (1955)
129. MIANO, R. R., PLANE, R. A.: Inorg. Chem. **3,** 987 (1964)
130. MITCHELL, P. C. H., WILLIAMS, R. J. P.: J. Chem. Soc. **1960,** 1912.
131. MIZUSHIMA, S., NAKAGAWA, I.: Kagaku no Ryoiki **10,** 173 (1956)
132. MIZUSHIMA, S., NAKAGAWA, I., QUAGLIANO, J. V.: Chem. Phys. **23,** 1367 (1955)
133. MURATA, H., KAWAI, K.: J. Chem. Phys. **26,** 1355 (1957)
134. NAKAGAWA, I., HOOPER, R. J., WALTER, J. L., LANE, T. J.: Spectrochim. Acta **21,** 1 (1965)
135. NAKAGAWA, I., MIZUSHIMA, S.: Bull. Chem. Soc. Japan **28,** 589 (1955)
136. NAKAGAWA, I., SHIMANOUCHI, T.: Spectrochim. Acta **18,** 101 (1962)
137. NAKAGAWA, I., SHIMANOUCHI, T., HIRAISHI, J.: Proc. 8. I.C.C.C. Vienna 1966, 21 o.
138. NAKAHARA, A., FUJITA, J., TSUCHIDA, R.: Bull. Chem. Soc. Japan **29,** 296 (1956)
139. NAKAHARA, A., SAYTO, Y., KUROYA, H.: Bull. Chem. Soc. Japan, **25,** 331 (1952)
140. NAKAMATO, K.: Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds. (Macmillan) 1961
141. NAKAMATO, K.: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. (Wiley, New York) 1963
142. NAKAMATO, K., BEHNKE, G. T.: Proc. 9. I.C.C.C. St Moritz-Bad, 1966.
143. NAKAMOTO, K., FUJITA, J., MURATA, H.: J. Am. Chem. Soc. **80,** 4817 (1958)
144. NAKAMOTO, K., FUJITA, J., TANAKA, S., KOBAYASHI, M.: J. Am. Chem. Soc. **79,** 4904 (1957)
145. NAKAMOTO, K., MARTELL, A. E.: J. Chem. Phys. **32,** 588 (1960)
146. NAKAMOTO, K., MCCARTHY, P. J. RUBY, A., MARTELL, A. E.: J. Am. Chem. Soc. **83,** 1066, 1272 (1961)
147. NAKAMOTO K., MORIMOTO, Y., MARTELL, A. E.: J. Am. Chem. Soc. **83,** 4528 (1961)
148. NAKAMOTO, K., MORIMOTO, Y., MARTELL, A. E.: J. Am. Chem. Soc. **84,** 2081 (1962)
149. NAKAMOTO, K., MORIMOTO, Y., MARTELL, A. E.: J. Phys. Chem. **66,** 346 (1962)
150. NAKAMURA, K.: J. Chem. Soc. Japan **79,** 1411, 1420 (1958)
151. NEWMAN, G., POWELL, D. B.: J. Chem. Soc. **1961,** 477
152. NYHOLM, R. S., SHORT, L. N.: J. Chem. Soc. **1953,** 2670

153. Orgel, L. E.: An introduction to transition metal chemistry. (John Wiley, New York) 1960.
154. Parker, F. S., Kirschenbaum, D. M.: J. Phys. Chem. **63,** 1342 (1959)
155. Pearson, R. G.: J. Am. Chem. Soc. **85,** 3533 (1963)
156. Penneman, R. A., Jones, L. H.: J. Chem. Phys. **24,** 293 (1956)
157. Penneman, R. A., Jones, L. H.: J. Inorg. Nucl. Chem. **20,** 19 (1961)
158. Peyronel, G.: Z. Krist. **103,** 157 (1941)
159. Peyronel, G.: Gazz. chim. ital. **73,** 89 (1943)
160. Pimental, G. C., McClellan, A. L.: The Hydrogen Bond. (Treeman Comp. San Francisco) 1960
161. Piper, T. S., Wilkinson, G.: J. Inorg. Nucl. Chem. **2,** 38 (1956)
162. Pistorius, C. W. F. T.: Spectrochim Acta **15,** 717 (1959)
163. Powell, D. B.: J. Chem. Soc. **1956,** 4495
164. Powell, D. B., Sheppard, N.: J. Chem. Soc. **1956,** 3108
165. Quinn, H. W., Glew, D. N.: Can. J. Chem. **40,** 1103 (1962)
166. Quinn, H. W., McIntyre, J. S., Peterson, D. J.: Proc. 8. ICCC Vienna, 1964, 221 o.
167. Quinn, H. W., McIntyre, J. S., Peterson, D. J.: Canad J. Chem. **43,** 2896 (1965)
168. Rosenberg, A.: Acta Chim. Scand. **10,** 840 (1956)
169. Ruff, I., Burger, K.: Acta Chim. Hung. **47,** 173 (1966); Magyar Kém. Foly. **71,** 437 (1965)
170. Rundle, R. E., Parasol, M.: J. Chem. Phys. **20,** 1487 (1952)
171. Sacconi, L., Carotti, G., Paoletti, P.: J. Inorg. Nucl. Chem. **8,** 93 (1958)
172. Sacconi, L., Carotti, G., Paoletti, P.: J. Chem. Soc. **1958,** 4257
173. Saito, Y., Takehishi, Y., Pepinsky, R.: Z. Krist. **106,** 4761 (1955)
174. Sartori, G., Furlani, C., Damiani, A.: J. Inorg. Nucl. Chem. **8,** 119 (1958)
175. Segnini, D., Curran, C., Quagliono, J. V.: Spectrochim Acta **16,** 540 (1960)
176. Sen, D. N., Mizushima, C., Curran, C., Quagliano, J. V.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 211 (1955)
157. Sharma, V. S., Mathur, H. B., Biswas, A. B.: Spectrochim Acta **17,** 895 (1961)
178. Sharma, V. S., Mathur, H. B., Biswas, A. B.: Indian J. Chem. **2,** 257 (1964)
179. Sievers, R. E., Bailar, J. C.: J. Inorg. Chem. **1,** 174 (1962)
180. Snyder, R. G.: Spectrochim. Acta **15,** 807 (1959)
181. Spacu, P., Brezeanu, M., Lapadatu, C.: Rev. Roum. Chim. **9,** 475 (1964)
182. Spacu, P., Feodorescu, M., Lepadatu, C.: Rev. Roum. Chim. **9,** 39. (1964)
183. Spacu, P., Gheogiu, C., Brezeanu, M., Popescu, S.: Studii Cerc. Chim. Acad. R. P. R. **3,** (1957); Anal. Univ. Buc. **19,** (1958)
184. Spacu, P., Popea, X.: Rev. Chim. (Acad R. P. R.) **1,** 127 (1956)
185. Stammreich, H., Kawai, K., Sala, O., Krumholz, P.: Chem. Phys. **35,** 2168 (1961)
186. Svatos, G. F., Curran, C., Quagliano, J. V.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 6159 (1955)
187. Svatos, G. F., Sweeny, D. M., Mizushima, S., Curran, C., Quagliano, J. V.: J. Am. Chem. Soc. **79,** 3313 (1957)
188. Swaminathan, K., Busch, D. H.: J. Inorg. Nucl. Chem. **20,** 159 (1961)
189. Swaminathan, K., Irwing, H. M. N. H.: J. Inorg. Nucl. Chem. **26,** 1291 (1964)
190. Sweeny, D. M., Nakagawa, I., Mizushima, S., Quagliano, J. V.: J. Am. Chem. Soc. **78,** 889 (1956)
191. Stewart, J. E.: J. Chem. Phys. **26,** 248 (1957)
192. Tables of Interatomic Distances. (Chem. Soc., London) 1958.
193. Tackett, J. E., Sawyer, D. T.: Inorg. Chem. **3,** 692 (1964)
194. Tanaka, C., Kuratani, K., Mizushima, S.: Spectrochim. Acta **9,** 265 (1957)
195. Theimer, R., Theimer, O.: Monatsh. **81,** 313 (1950)
196. Tomita, V. K.: Bull. Chem. Soc. Japan. **34,** 297 (1961)
197. Tomita, V. K., Nitta, I.: Bull. Chem. Soc. Japan. **34,** 286 (1961)
198. Topping, G.: Spectrochim. Acta **21,** 1743 (1965)
199. Tramer, A.: J. Chem. Phys. **1962,** 232
200. Tsuboi, M.: Spectrochim Acta **16,** 505 (1960)
201. Tsuchida, R., Kobayashi, M., Nakamura, K.: Bull. Chem. Soc. Japan **11,** 38 (1936)
202. Turco, A., Pecil, C.: Nature **191,** 66 (1961)
203. Werner, A.: Ber. **34,** 2584 (1901)
204. Werner, A.: Ann. **386,** 1 (1912)
205. Williams, D. E., Wohlauer, G., Rundle, R. E.: J. Am. Chem. Soc. **81,** 755 (1959)
206. Wilmhurst, J. V.: Can J. Chem. **38,** 467 (1960)
207. Woodward, L. A., Hall, J. R.: Spectrochim. Acta. **16,** 654 (1960)
208. Young, C. V., Koehler, J. S., McKinney, D. S.: J. Am. Chem. Soc. **69,** 1410 (1947)

AZ OSZTÁLY HÍREI

M. V. KELDIS, a *Szovjet Tudományos Akadémia elnöke vezetésével 1967. június 26-tól július 6-ig akadémiai elnökségi delegáció tartózkodott hazánkban.* A delegáció tagjai között két kémikus volt: N. M. ZSAVORONKOV akadémikus, a SZUTA Szervetlen Anyagok Technológiája és Fizikai Kémiája Osztályának titkára és N. K. KOCSETKOV levelező tag, a SZUTA Szerves Kémiai Intézetének igazgatója.

N. N. ZSAVORONKOV magyarországi tartózkodása során meglátogatta az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézetének budapesti és veszprémi részlegét, az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét, az ELTE Kémiai Technológiai Tanszékét, az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportját, és az MTA Műszaki Analitikai Kutató Csoportját. Június 29-én a Magyar Kémikusok Egyesülete rendezésében Budapesten „A szervetlen kémia fejlődése és az új anyagok kidolgozása a Szovjetunióban", június 30-án a Veszprémi Vegyipari Egyetemen „Anyagátadás vizsgálata nagy áramlási sebességnél a rektifikáció és az abszorpció intenzifikálása céljából" címmel tartott előadást. N. K. KOCSETKOV meglátogatta Budapesten az MTA Peptidkémiai Kutató Csoportját, az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét, a Gyógyszerkutató Intézetet és az MTA Alkaloidkémiai Kutató Csoportját, Veszprémben a Vegyipari Egyetemet, Szegeden a JATE Szerves Kémiai Tanszékét, valamint Debrecenben az MTA Antibiotikumkémiai Kutató Csoportját. 1967. június 29-én a Magyar Kémikusok Egyesületének rendezésében „Új glükozid-szintézis" címmel tartott előadást.

*

A Vegyipari Gépészeti Munkabizottság 1967. április hó 24-én tartott ülésén FÁBRY GYÖRGY az új típusú rácstányérokról, SZENTGYÖRGYI SÁNDOR és FEJES GÁBOR a vegyipari gépészmérnöki oktatás jelenlegi helyzetéről számolt be.

*

A Flavonoid Munkabizottság 1967. május 9-én és 10-én Szegeden a II. Magyar Bioflavonoid Szimpózium keretében tartott ülésén DUDUK VENDEL, a Keszthelyi Agrártudományi Főiskolán a flavonoidoknak az állattenyésztésben való felhasználásával kapcsolatban folytatott kísérleteiről, HETÉNYI EDE a flavonoidok terápiás alkalmazásának újabb lehetőségeivel foglalkozó tanulmányáról számolt be.

*

A Szervetlen Kémiai Technológiai Munkabizottság 1967. május 12-én tartotta alakuló ülését. Elnök: LÁNYI BÉLA, a kémiai tudományok doktora, ny. egyetemi tanár (Fémipari Kutató Intézet), titkár: ÖTVÖS DÁNIEL, ny. főmérnök (NIM), a Bizottság tagjai: BÁCS LÁSZLÓ, oszt.-vezető (Vegyipari Tröszt), BÁCSKAY GYULA kandidátus, oszt.-vezető (NEVIKI, Veszprém), DIÓSZEGHY DÁNIEL kandidátus, egyetemi tanár (Nehézipari Műegyetem, Miskolc), DOBOS GYÖRGY, a műszaki tudományok doktora, vezérigazgató (Magyar Alumíniumipari Tröszt), HAIDEGGER ERNŐ oszt.-vezető (NIM), INCZÉDY JÁNOS, a kémiai tudományok doktora, egy. adjunktus (BME), KERESZTES MÁTYÁS kandidátus, vezérigaz-

gatóh. (Vegyipari Tröszt), KÖRTVÉLYES ISTVÁN műszaki igazgató (Borsodi VK. Kazincbarcika), POLINSZKY KÁROLY, az MTA levelező tagja, miniszterhelyettes (Műv. Min.) PREISICH MIKLÓS vezérigazgatóh. (Vegyipari Tröszt), SZEKERES JÁNOS vegyészmérnök (Nitrokémia, Balatonfüzfő), SZEKÉR GYULA kandidátus, miniszterhelyettes (NIM). A Munkabizottság elfogadta az 1967. évi munkatervet, amelynek értelmében négy témakörből tart kollokviumot. A május 12-i ülésen a „Mangánvegyületek előállítása a hazai mangánércek felhasználásával" c. téma került megvitatásra.

*

A Kolloidkémiai Munkabizottság 1967. május 19—20-án Balatonalmádiban tartott ülésszakán a következő előadások hangzottak el és kerültek megvitatásra:

RUSZNÁK ISTVÁN (Textilipari Kutató Intézet): A textilipar kolloidkémiai problémáiról,

SZŐR PÉTER (Gumiipari Kutató Intézet): A latexfeldolgozás technológiájának kolloidkémiai problémáiról,

LÓRÁNT IVÁN (Bőripari Kutató Intézet): A bőr- és műbőripar kolloidkémiai problémáiról,

RATKOVICS FERENC (MTA Elektrokémiai Kutató Csoportja): Kondenzált fázisok állapotának vizsgálata különös tekintettel a folyadék- és adszorpciós fázisok szerkezetének vizsgálatára.

*

A Katalizis Munkabizottság 1967. május 22—23-án Balatonalmádiban tartott ülésén:

BÁTHORY JÓZSEF, BALOGH ANDRÁS és HARTWIG ISTVÁN (MÁFKI): Etilén-oxid-kutatások a MÁFKI-ban,

SIMÁNDI LÁSZLÓ (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete): A komplex vegyületek szubsztitúciós reakcióinak vizsgálata,

SZÉKELY GYÖRGY (BME Fizikai Kémiai Tanszék): Levegős metánbontás nikkel-katalizátorban című előadásai hangzottak el és kerültek megvitatásra,

*

A Műanyagkémiai Munkabizottság 1967. május 24—25-én Balatonalmádiban tartott ülésszakán elhangzott előadások:

CZUPPON ALFRÉD, KOVÁCS PÉTER, SHULTZ GYÖRGY és SZÉKELY TAMÁS (MTA Szerkezeti-Kémiai Kutató Laboratóriuma és MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja): Polimerek polidiszperzitásának meghatározása ultracentrifugás- és fényszóródásmérés alapján,

NAGY JÓZSEF (BME Szervetlen Kémiai Tanszék): A IV/1 csoport elemeinek kötésszerkezete,

TURCSÁNYI BÉLA (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete): Stabilis szabad gyökök,

KOVÁCS, A. J. (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg): Amorf polimerek láncának mozgékonysága és az üveges állapot jelensége.

*

A Vegyipari Műveleti Munkabizottság 1967. május 26—27-én Balatonalmádiban tartott ülésszakán:

BAKOS MIKLÓS: Reakciósebességi adatok meghatározása politrop reaktor hőmérsékleteloszlásából,

SZOLCSÁNYI PÁL: Vegyipari műveleti egységek irreverzibilis folyamatai,

NÉMETH JENŐ és HORÁNYI RÓBERT: Szemcseeloszlás-meghatározás diszperz rendszerekben, különös tekintettel a centrifugális erőtérre,

KORACH MÓR akadémikus: Az alagútkemencékről c. előadások hangzottak el.

*

CHOLNOKY LÁSZLÓ Kossuth-díjas egyetemi tanár, az MTA levelező tagja, a Pécsi Orvostudományi Egyetem Kémiai Intézetének igazgatója, a Kémiai Közlemények szerkesztőbizottságának tagja 1967. június 12-én tragikus hirtelenséggel meghalt. Az elhúnyt a karotinoidok világszerte ismert nevű kutatója, a pécsi egyetem kiváló professzora volt. Nagy részvét mellett búcsúztatták el június 16-án a pécsi központi temető ravatalozójában. Emlékét kegyelettel őrizzük

*

VAS KÁROLY, az MTA levelező tagja 1967. június 20-án az Osztály előadó ülésén tartotta akadémiai székfoglaló előadását „Az élelmiszerfeldolgozás néhány kémiai és fizikai módszeréről" címmel.

*

Prof. G. SARTORI, a római Egyetem Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékének vezetője, az Olasz Kémiai Társaság elnöke június 5 és 8 között az Akadémia vendégeként tartózkodott hazánkban. Meglátogatta az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét, a Központi Fizikai Kutató Intézetének Spektroszkópiai Osztályát, az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportját, valamint az MTA Kvantitatív Analitikai Kémiai Kutató Csoportját. Az Osztály előadóülésén a Központi Kémiai Kutató Intézetben június 7-én „Luminescence Spectra of Complexes" címmel előadást tartott.

*

Prof. A. J. BIRCH, F.R.S., a manchesteri Egyetem tanára június 5 és 10 között hazánkban tartózkodott az Akadémia vendégeként és meglátogatta az MTA Peptidkémiai Kutató Csoportját, a Gyógyszerkutató Intézetet, az MTA Alkaloidkémiai Kutató Csoportját, a Központi Kémiai Kutató Intézetet és Debrecenben az MTA Antibiotikum Kémiai Kutató Csoportját. Június 6-án az Osztály előadóülésén „Synthetic reactions" címmel előadást tartott.

*

FREUND MIHÁLY akadémikus, a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet igazgatója, mint a Petróleum Világkongresszusok Magyar Nemzeti Bizottságának elnöke részt vett a 7. Petróleum Világkongresszuson Mexicóban 1967. április havában. Az I.P.X. számú szimpózium keretében francia nyelvű előadást tartott „Nagyobb mólsúlyú krakkolefinek felhasználása az oxoszintézisben" címmel.

*

K. WELLER, az NDK Tudományos Akadémiájának munkatársa (Institut für Mikrobiologie und exp. Therapie, Jena), 1967. március 1—15-e között tanulmányúton volt hazánkban, meglátogatta a BME Fizikai Kémiai Tanszékét és az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét.

*

E. KLEIMON tud. munkatárs (Akademie-Werkstätten für Forschungsbedarf, Berlin) 1967. március 12—17-e között az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét látogatta meg.

*

N. N. LOMAKINA, a SZUTA Új Antibiotikumokat Kutató Intézetének laboratóriumvezetője 1967. március 20 és 24-e között hazánkban tartózkodott, meglátogatta Debrecenben az MTA Antibiotikumkémiai Kutató Csoportját és Budapesten a Gyógyszerkutató Intézetet.

*

V. B. KAZANSZKIJ tudományos főmunkatárs (SZUTA Kémiai Fizika Intézete) 1967. április hónapban két hetet töltött Magyarországon. Meglátogatta az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét, Központi Fizikai Kutató Intézetét és Szegeden az MTA Reakciókinetikai Kutató Csoportját.

*

Z. A. MISZTRIJAKOV tudományos munkatárs (SZUTA Szerves Kémiai Intézete) 1967. február 27-től április 9-ig tartózkodott hazánkban. Az MTA Központi Kutató Intézetében folyó reakciókinetikai kutatásokat tanulmányozta, meglátogatta Debrecenben az MTA Antibiotikumkémiai Kutató Csoportját, Szegeden a JATE Szerves Kémiai Tanszékét, és Pécsett az Orvostudományi Egyetem Kémiai Tanszékét.

*

T. SAENZ, a Kubai Tudományos Akadémia Élelmiszerkémiai Csoportjának igazgatója 1967. április 22-től május 5-ig tartózkodott Magyarországon, az MTA vendégeként. Meg-

átogatta az élelmiszerkémiai kutatással foglalkozó hazai intézeteket, egyetemi tanszékeket és néhány élelmiszerkémiai üzemet.

*

R. KUCHARKOWSKI tudományos munkatárs (DAW Institut für Metallphysik und Reinstmetalle, Dresden) 1967. április 12-e és május 5-e között tartózkodott tanulmányúton hazánkban, katalometrikus analitikai meghatározással foglalkozó egyetemi tanszékeket és intézményeket látogatott meg.

*

ROCKENBAUER ANTAL tud. munkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1966. október 15-től 1967. február 22-ig Svédországban járt tanulmányúton, ahol besugárzott szerves vegyületek ERS-módszerrel történő vizsgálatával kapcsolatban folytatott tapasztalatcserét.

*

ARGAY GYULA tud. munkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1966. október és 1967. április között a Német Demokratikus Köztársaságban volt tanulmányúton, ahol röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatok és elektronikus számítógépek programozása vonalán folytatott tanulmányokat.

*

RUFF FERENC tud. munkatárs (MTA Peptidkémiai Kutató Csoportja) 1967. január 1 és március 31 közötti ausztriai tanulmányútja során a bécsi egyetem Szerves Kémiai Intézetében szerves vegyületek szerkezetének vizsgálatára alkalmazott mágneses magrezonancia és tömegspektrometriás módszereket tanulmányozta.

*

HARGITTAI ISTVÁN tud. gyakornok (MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriuma) 1967. február 20 és március 12 között a Szovjetunióban volt kiküldetésben, ahol a Moszkvai Állami Egyetem Fizikai Kémiai Tanszéke Elektrondiffrakciós Laboratóriumában végzett kísérleti munkát a $(CH_3)_2N_2SO$ molekula szerkezetének felderítése céljából.

PETHŐ ÁRPÁD tud. főmunkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) az NDK Matematikai Társulata által (Mathematische Gesellschaft der DDR) 1967. február 13-tól 18-ig Berlinben rendezett tudományos ülésszakon vett részt, és tartott előadást.

*

KÁSA IMRE egy. adjunktus (BME Alkalmazott Kémiai Tanszék) 1967. március 13—28-a között Csehszlovákiában járt tanulmányúton. A Csehszlovák Tudományos Akadémia Szilárdtest Fizikai Intézetében (Prága) az egykristályok előállításával, optikai és elektromos tulajdonságainak vizsgálatával foglalkozó osztályok munkájával ismerkedett.

*

FŰLÖP JÁNOS tud. munkatárs, (MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete) 1967. április 8 és 30-a között tanulmányúton volt a Szovjetunióban, meglátogatta a Leningrádi Kémiai Technológiai Főiskola Vegyipari Műveletek Tanszékét, ahol a matematikai modellezés területén folyó kutató munkát tanulmányozta.

*

BLICKLE TIBOR igazgatóhelyettes (MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete) 1967. április 10 és 24-e között az Egyesült Arab Köztársaság Nemzeti Kutatási Központja Műszaki Kémiai Részlegének munkáját tanulmányozta, meglátogatta az alexandriai egyetem kémiai fakultását is.

*

LADIK JÁNOS tud. munkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967. április 10 és 17-e között a Brit Biofizikai Társaság „Spectroscopy of Biological Macromolecules" londoni rendezvényén vett részt és tartott előadást.

*

BEKE DÉNESNÉ egy. adjunktus (BME Szerves Kémiai Tanszék) 1967. április 10 és május 5 között a Csehszlovák Tudományos

Akadémia Szerves Kémiai és Biokémiai Intézetében tartózkodott Prágában, ahol a szerves kémiai mikropreparatív módszereket tanulmányozta.

*

DOBOS GYÖRGY, a műszaki tudományok kandidátusa, vezérigazgató (Magyar Alumíniumipari Tröszt) 1967. április 10-én nagy érdeklődés mellett védte meg „A Bayer-rendszerű timföldgyártási eljárás továbbfejlesztése az alumínium-oxid-kihozatal növelése és a bauxit vastartalmának hasznosítása céljából" című doktori értekezését. Az értekezés opponense OSZTROVSZKI GYÖRGY, az MTA levelező tagja, POLINSZKY KÁROLY, az MTA levelező tagja és HORVÁTH ZOLTÁN, a műszaki tudományok doktora volt. A bírálóbizottság megállapította, hogy a gyengébb minőségű bauxitjaink alumíniumtartalmának jobb hatásfokú kinyerése és a vörösiszap nátrium-oxid és vastartalmának hasznosítása terén elért jelentős új tudományos eredmények népgazdasági szempontból is nagy horderejűek, és egyhangúan javasolta a műszaki tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

REDA ALI IBRAHIM AZZAM egyiptomi aspiráns az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetében készült, „A radio-ruténium oldószeres extrakciójával kapcsolatos vizsgálatok" című kandidátusi értekezését 1967. május 9-én védte meg. Az értekezlet opponense KŐRÖS ENDRE és LENGYEL TAMÁS volt. A bírálóbizottság megállapította, hogy jelölt a ruténium kémiáját néhány figyelemreméltó eredménnyel gazdagította, és szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

PINTÉR ISTVÁN tud. munkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967. május 9-én védte meg az „Azido-vegyületek szintézise és reaktivitása" című kandidátusi értekezését. Az opponensek LEMPERT KÁROLY és KUCSMAN ÁRPÁD voltak. A bírálóbizottság megállapította, hogy PINTÉR ISTVÁN az azidok cikloaddiciós reakciójának, az azidocsoport nukleofil-szubsztitúciójának tanulmányozásával és a hidrogénhid kötésben való részvételével kapcsolatos eredményei az azidok kémiájának terén alapvető jelentőségűek és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

BERNÁTH GÁBOR egy. adjunktus (JATE Szerves Kémiai Tanszék, Szeged) 1967. május 9-én védte meg „Sztereokémiai vizsgálatok a morfin- és tetrahidro-izo-kinolin-vázas vegyületek körében" című kandidátusi értekezését, amelyet CLAUDER OTTÓ és GÁL GYÖRGY opponáltak. A bírálóbizottság megállapította, hogy BERNÁTH GÁBOR számos sztereoizomer kvaterner-só szerkezetét tisztázta és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

DOLESCHALL GÁBOR tud. munkatárs (BME Szerves Kémiai Tanszék) 1967. május 10-én védte meg „Vizsgálatok a heterociklusos szénsavszármazékok körében" című kandidátusi értekezését, amelynek opponense DEÁK GYULA és TOLDY LAJOS volt. A bírálóbizottság megállapította, hogy DOLESCHALL GÁBOR a kinazolinvázas és a 3,1-benzoxazinvázas vegyületek előállítása és szerkezet-vizsgálata terén számos új tudományos eredményhez jutott és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

GERGELY ARTHUR egy. docens (KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen) 1967. május 10-én védte meg az „Átmeneti fémionok oxi-aminosav komplexeinek egyensúlyi viszonyai" című kandidátusi értekezését, amelyet BECK MIHÁLY és BURGER KÁLMÁN opponált. A bírálóbizottság megállapította, hogy GERGELY ARTHUR új számítási módszert dolgozott ki komplexek stabilitási állandójának meghatározására és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

ANTAL JÁNOS főtechnológus (Kénsavgyár, Budapest) 1967. május 15-én védte meg „Vizsgálatok az ascharitos kőzetből történő bórsavgyártás technológiájának fejlesztésére és a keletkező melléktermékek hasznosítására nyomelemes műtrágyaként" című kandidátusi értekezését, amelyet INCZÉDY JÁNOS és PUNGOR ERNŐ, az MTA levelező tagja opponált. A bírálóbizottság megállapította, hogy ANTAL JÁNOS a bórsav-előállítás technológiájának fejlesztésében elért eredményével a kémiai technológiai tudományt jelentős mértékben gazdagította, és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

RATKOVICS FERENC egy. adjunktus (Vegyipari Egyetem Fizikai Kémiai Tanszék, Veszprém) 1967. május 15-én védte meg „A Van Laar elmélet kiterjesztése alkoholtartalmú folyadékelegyekre" című kandidátusi értekezését, amelynek opponense FÖLDES PÉTER és KERÉNYI ERVIN volt. A bírálóbizottság megállapította, hogy RATKOVICS FERENC az asszociált komponenseket tartalmazó gőz-folyadék egyensúlyi tulajdonságainak leírására egyszerű modellt dolgozott ki az asszociációs hipotézis és a Van Laar elmélet egyesítése alapján és szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

NAGY PÁL igazgatóh. (Tanárképző Főiskola, Szeged) 1967. május 16-án védte meg az „Aromás Schiff-bázisok képződésének és hidrolízisének kinetikai vizsgálata" című kandidátusi értekezését, amelynek opponense TÜDŐS FERENC és VARSÁNYI GYÖRGY volt. A bírálóbizottság megállapította, hogy NAGY PÁL tisztázta a Schiff-bázisok képződési reakciójának mechanizmusát és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

SOHÁR PÁL tud. munkatárs (Gyógyszerkutató Intézet) 1967. május 22-én védte meg az „Asszociációs szerkezetek infravörös spektroszkópiai vizsgálata" című kandidátusi disszertációját, amelyet VARSÁNYI GYÖRGY és VAJDA MIKLÓS opponált. A bírálóbizottság megállapította, hogy SOHÁR PÁL a hidrogénhidak infravörös színképére vonatkozó elméletek rendszerezéséből kiindulva számos vegyületcsoport esetében eredményes szerkezet és konfigurációs, valamint konformációs vizsgálatot végzett. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

KOCZOR ISTVÁN igazgató (Szerves Vegyipari Kutató Intézet) 1967. május 23-án védte meg a „Szkopolamin szintézissel kapcsolatos sztereokémiai tanulmány" című kandidátusi disszertációját, amelyet BOGNÁR REZSŐ akadémikus és KOVÁCS KÁLMÁN opponált. A bírálóbizottság megállapította, hogy KOCZOR ISTVÁN a szkopolaminnak és szkoponnak térszerkezetére vonatkozó kutatásai jelentős részét képezik az elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt nagyjelentőségű szkopolaminszintézis sikeres megoldásának. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

PERÉDY JÓZSEF tud. osztályvezető (Növényipari Kutató Intézet) 1967. május 24-én védte meg „A zsiradékok oxidatív változását előidéző néhány fontosabb tényező hatása" című kandidátusi disszertációját, amelynek opponense HOLLÓ JÁNOS, az MTA levelező tagja és JÁKY MIKLÓS volt. A bírálóbizottság megállapította, hogy PERÉDY JÓZSEF a napraforgóolaj tulajdonságaival kapkapcsolatban úgy tudományos, mint gyakorlati szempontból számos értékes, új megállapítást tett, és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

Tanulmányúton Indiában*

VARSÁNYI GYÖRGY
a kémiai tudományok doktora

(A Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémiai Tanszéke)

1966 őszén az Indiai—Magyar Kultúrcsere-egyezmény keretében a Művelődésügyi Minisztérium kiküldetésében Indiába utaztam.

A hét hetes tanulmányút célja volt az indiai felsőoktatási intézmények, kutatólaboratóriumok megismerése, saját kutatási eredményeink megismertetése diszkussziók és előadások formájában, valamint kapcsolatok létesítése az indiai és a hazai kutatóhelyek között.

Az indiai vezető kutatógárda, valamint az egyetemek oktatói mindent elkövettek tanulmányutam sikere érdekében, programomat kitűnően megszervezték, és a zökkenőmentes végrehajtásról is gondoskodtak.

Útvonalam a következő volt. Szakmai programmal: Bombay (Trombay, Poway), Poona, Ernakulam (Alwaye), Bangalore, Madras, Hyderabad, Waltair, Calcutta, Banaras, Delhi. Kirándulóhelyek: Elephanta-sziget, Aurangabad (Daulatabad, Ellora), Cochin, Mysore Sriringapatnam, Mahabalipuram, Golconda, Visakhapatnam, Simhachalam, Sarnath, Agra (Fatehpur Sikri), Surajkund, Okhla.

Összesen 30 előadást tartottam a következő hat témáról és a következő helyeken. *Benzolszármazékok radiális vázrezgései:* Atomic Energy Establishment Spectroscopic Division Bombay, National Chemical Laboratories Poona, Kerala University Physics Department Alwaye, Bangalore University Physics Department, Osmania University Physics Department Hyderabad, Andhra University Department for Applied Physics Waltair, Jadavpur University Chemistry Department Calcutta, Banaras Hindu University Physics Department és Delhi University Department for Chemistry. *Korreláció benzolszármazékok deformációs rezgéseinek alakja és frekvenciája között:* Andhra University Physics Department Waltair és Banaras Hindu University Physics Department. *Rezgési átmeneti momentumok irányának meghatározása infravörös sávkontúrokból.* Indian Institute of Technology Physics Department Poway-Bombay, Bangalore University Physics Department és Indian Institute of Technology Chemistry Department Bangalore, Osmania University Physics Department Hyderabad, Andhra University Nizam College Waltair, Banaras Hindu University Physics Department, Delhi University Chemistry Department és National Physical Laboratories New Delhi. *A szerves nitrocsoport néhány rezgési sajátsága:* Kerala University Physics Department Alwaye, Banaras Hindu University Physics Department, Delhi University Chemistry Department és National Physical Laboratories New Delhi. *A Henry-törvény érvényességéről oldatokban:* Bombay University Department for Chemical Technology, Bangalore University Chemistry Department, Madras University Chemistry Department, Indian Chemical Society Calcutta, Banaras Hindu University Chemistry Department. *Valódi gőz-folyadék egyensúlyi adatok meghatározása sztatikus rendszerben:* Andhra University Department for Chemical Technology Waltair és Banaras Hindu University Physics Department.

Az előadásokon kívül számos helyen tartottam részletes konzultációkat a helybelieket érdeklő tudományos problémákban.

Külön ki kell emelnem két látogatásomat és több mint háromórás beszélgetésemet C. V. Ramannal, aki legújabb személyes kutatásairól számolt be a legnagyobb részletességgel, azonkívül megmutatta párját ritkító természeti kincseket tartalmazó gyűjteményét. Hat alkalommal láttak vendégül indiai tudósok otthonukban.

Tapasztalataim alapján a következő témákban javasolok hosszabb tanulmányutakat: Radiokémia és izotóptechnika (Atomic Energy Establishment Trombay), szilárd halmazállapot fizikai kémiája (National Chemical Laboratories Poona), szilárd-test fizika. A felsorolt

* Az MTA Fizikai Kémiai Bizottságának 1967. március 14-i ülésén elhangzott beszámoló.

témakörökben különböző egyetemeken is folynak kutatások, de az említett kutatóintézetek, melyek a Council of Scientific and Industrial Research (a következőkben CSIR) támogatását élvezik a UGC támogatás (University Grant Commission) helyett, sokkal jobban fel vannak szerelve. Nem volt alkalmam meglátogatni, de általában a legkülönb indiai kutatóintézetnek tartják a kanpuri Indian Institute of Technology-t. E tanulmányutak megszervezésében a tárgyalópartner tehát nem a UGC, hanem a CSIR volna.

A felsőoktatási rendszer Indiában. Az elemi „secondary" és az ún. „high school" öt éves kortól tizenhat éves korig tart. Ezután vagy közvetlenül vagy egy-két év „professional course", azaz egyetemi előkészítő után kerülhetnek a diákok egyetemre, illetve college-okba. Mérnök- és orvosképző egyetemek általában előírják az egyetemi előkészítőt. Az egyetemi évek első része általában college-okban telik el, amely után a diákok elnyerik a Bachelor of Science címet. Ezután kétéves képzés következik, vagy még mindig a college-ban vagy esetleg egy egyetemi tanszéken a Master of Science, ill. Master of Technology címért. Az általános egyetemi képzés a legtöbb helyen csak postgraduate student-ek számára folyik a PhD degree, azaz a doktorátus eléréséért. Ez is kurzus formájában szerezhető meg, két vagy három év alatt. Ezalatt a postgraduate hallgatók előadásokat hallgatnak, laboratóriumi gyakorlatokat végeznek, és a kurzus befejezésével disszertációt készítenek.

Az egyetemi képzési rendszerrel kapcsolatban a következőket állapíthatom meg. Az egyéni munka sokkal kisebb lehetőséget kap, mint nálunk bármelyik egyetemen. A hallgatók tanulmányi terhelése sokkal kisebb, ami erősen a képzési nívó rovására megy. Néhány tehetségesebb hallgató elérhet kimagasló eredményeket egy-egy szűk szakterületen, az általános képzés azonban színvonalban messze elmarad az európai egyetemeké mögött. Magas szintű tudományos kutatómunka általában olyan helyeken folyik, ahol a kutatócsoport vezetője vagy néhány tagja Nyugaton (néhány ritka esetben a Szovjetunióban) tanult, és az ott elsajátított ismereteket át tudja adni környezetének. Ezért javasoltam huzamosabb tanulmányok céljára inkább kutatóintézeteket, mint egyetemi tanszékeket.

Az indiai felsőoktatás legsúlyosabb problémáját abban látom, hogy az angol oktatási rendszert az angliaitól merőben különböző gazdasági körülmények között, a széles néprétegeket illetően a civilizáció igen alacsony fokán kívánják alkalmazni. Ennek következtében az egyetemi helyekért úgyszólván nincs verseny, a college-okban folyó decentralizált oktatás nem tud megfelelő tanerőket biztosítani, ugyanakkor azonban a fejlődő ipar szakembereket igényel. Ez a képzést a mennyiségi vonalra tereli, aminek eredménye a követelmények kényszerű leszállítása. Az egyre szaporodó diákmegmozdulások, sőt sztrájkok — a következetes állami beavatkozás hiányában — csak tovább mélyítik az egyetemi oktatás válságát.

A következőkben a meglátogatott egyetemekről és intézményekről adunk részletesebb tájékoztatást.

Atomic Energy Establishment Trombay. A Spectroscopic Division Bombayban van elhelyezve. Vezetője N. A. NARASIMHAM. Azelőtt kiterjedt munkásságot folytatott benzolszármazékok rezgési spektruma területén, ma főleg atomspektrumok hiperfinom szerkezetével foglalkozik. A Divisiont R. G. ASUNDI professzor alapította, aki jelenleg nyugállományban van. A Division működésének eredeti célja a reaktorüzemanyagok és termékek tisztasági vizsgálata volt, ma viszont számos önálló kutatási területen dolgoznak. A főbb témák a következők: 1. atomspektrumok hiperfinom szerkezete, 2. kétatomos molekulák spektrumvizsgálata, 3. flash fotolízisben termelt gyökök spektroszkópiai vizsgálata (S. L. N. G. KRISHNAMACHARI), 4. egyszerűbb molekulák infravörös és normálkoordináta-analitikai vizsgálata (V. S. RAMACHANDRA RAO), így például CH_2X_2 típusú vegyületeké, izotópokkal helyettesített borazolé. A flash-fotolízissel termelt gyökök közül néhány: $CFCl_2$, $CFBr_2$, BO_2, BOF_2, XeF_2. A Spectroscopic Division analitikai csoportjában N. DA SILVA és R. S. SARANATHAN atomabszorpciós módszerrel dolgoznak.

A Chemistry Division analitikai osztályának vezetője B. R. ATHAVALE professzor. Fejlett röntgenspektroszkópiai munkák folynak itt K. NIGAM vezetésével. Nikkelen adszorbeált hidrogénréteget úgy sikerült kimutatniuk, hogy a 3d héj betöltődése megszüntette a K-él finomszerkezetét. Röntgenspektroszkópiai módszerrel tanulmányoznak egyes kobaltkelátkomplexeket. Atomspektrumok hiperfinom szerkezetét Fabry-Perot interferométerrel tanulmányozzák (B. R. SAKSENA és R. RAO).

A trombayi reaktor területén négy osztály működik: 1. izotóptermelés, 2. izotópfelhasználás, 3. radiokémia és 4. fizikai osztály. Az egész intézet igazgatója R. R. SHANKAR professzor. A radiokémiai osztályon spektroszkópiai csoport is működik B. D. JOSHI vezetésével. Jarrel-Asch spektrométerrel főleg ritka földfématomok analízisével foglalkoznak, de elméletileg is tanulmányozzák a ritka földek energianívóit. Ehhez még egy nagy rácsot is használnak 1 A/mm felbontással. A fizikai osztályon egy Perkin-Elmer spektrométerrel atomabszorpciós vizsgálatokat folytatnak. Ugyanitt gázkromatográfiás vizsgálatok is folynak, például légszennyező mérgek kivonása céljából.

Bombay University. A Department for Chemical Technology igazgatója R. N. NABAR professzor. A department hét tanszéki csoportot tartalmaz: 1. textil, 2. növényolaj, 3. színezék, 4. gyógyszer, 5. műanyag, 6. lakk és festék és 7. élelmiszer. Mindezeken a tanszéki csoportokon csak postgraduate hallgatókat oktatnak. A departmenten párhuzamosan technológusok és mérnökök képzése folyik. Bombay-i vendéglátóm, M. R. PADHYE professzor statisztikus mechanikát ad elő postgraduate hallgatóknak. Munkatársa, R. S. VARADARAJAN benzolszármazékok rezgési spektrumaival foglalkozik. A textilcsoport vezetője B. R. DARUWALA, az alapfokú fizikai kémia előadója R. SIVARAJA IYER.

Indian Institute of Technology Poway. A Physics Department vezetője B. N. BHATTACHARYA. Az intézet a következő tanszékekből áll: 1. Kémia, 2. Általános mérnöki, 3. Villamosmérnöki, 4. Gépészmérnöki, 5. Fémkohászat, 6. Aeronautika, 7. Fizika, 8. Vegyészmérnöki, 9. Matematika és 10. Humán tudományok. Az intézet a Szovjetunió támogatását élvezi.

National Chemical Laboratories Poona. Az intézet igazgatója K. VENKATARAMAN. Tudományos osztályok: 1. Fizikai kémia, 2. Szervetlen kémia, 3. Szerves kémia, 4. Biokémia, 5. Polimerkémia, 6. Vegyészmérnöki osztály, 7. Szerves intermedierek és színezékek. A Fizikai kémiai osztály vezetője A. B. BISWAS. Felületi jelenségeket, szilárd testek tulajdonságait alacsony hőmérsékleteken, kristályszerkezetet, molekulaszerkezetet vizsgálnak különböző fizikai kémiai módszerekkel. Ezek közül mint aránylag ritkán alkalmazott módszert lehet megemlíteni a vízfelületre rétegezett hidrofób réteg viselkedéséből annak a molekulaszerkezet-vizsgálatát. R. B. ROYCHOWDHURY ultrahanginterferenciából viszkozitást mér. Az infravörös spektroszkópiai kutatások vezetője K. M. JOSE. Antranilsav- és aminobenzolszulfosav-származékok spektrumát, valamint alifás vegyületek rotációs izomériaviszonyait tanulmányozzák. B. R. MATHUR Mössbauer-effektussal foglalkozik.

Poona University. A Chemistry Department vezetője R. S. ARNIKAR professzor. A department négy csoportból áll: 1. fizikai kémia, 2. szerves kémia, 3. szervetlen kémia és 4. biokémia. A fizikai kémia főbb kutatási irányai: diffúzió elektromos térben (Lichtgang-effektus, azaz váltogatott csapadékkiválás Sr és HPO_4 ionok között), jodid-jodát ioncsere, gázkromatográfiához új detektorként elektromos vezetőképességi cella. A cella fémmentes, az elektródok szerepét üveggel elválasztott elektrolitfolyadék játssza. Az alkalmazott feszültség 10 KV nagyságrendű. Itt is tanulmányozzák az ultrahangsebesség és a folyadékviszkozitás összefüggését. A Physics Department vezetője B. N. MANDE. Jelentősek röntgenspektroszkópiai vizsgálatai, melyek párhuzamos irányban folynak B. D. JOSHI kutatásaival az AEET-ben.

Kerala University. A Physics Department vezetője K. VENKATESWARLU. A professzor széles körű kutatómunkát folytatott Raman-polarizáció és intenzitásmérés, beleértve a hőmérséklet hatását az intenzitásra, molekulák mágneses tulajdonságai és a szerkezet közötti összefüggések, valamint normálkoordináta-számítások területén. Egyik munkatársa, K. BABU JOSEPH, módszert dolgozott ki a belső és szimmetriakoordinátákat összekapcsoló ún. L-matrix meghatározására. Módszerére CYVIN már utalt és összevetette azt BILLES potenciálelméletével. A departmenten jelenleg csak elméleti jellegű, főleg normálkoordináta-számítások folynak, a department végleges székhelye építés alatt áll. Az egyik college-ban azonban kísérleti jellegű kutatómunkák is folynak, éspedig növényi rostok elektrondiffrakciója, valamint atomspektrumokon a Zeeman-effektus tanulmányozása területén. Ezek irányítója K. G. MENON.

Bangalore University. A Physics Department vezetője K. N. KUCHELA. Fő kutatási területe a lumineszcencia, régebben polikonjugált organikus molekulákban, ma inkább kristályokban. A másik alaposan művelt terület a szilárd-test fizika. Alacsony hőmérsékleten mágneses és elektromos sajátságokat vizsgálnak. A kutatásokat röntgendiffrakciós kristályszerkezetvizsgálatok egészítik ki. Egyéb kisebb kutatási csoportok az elektronika, magfizika és spektroszkópia (kétatomos molekulák). KUCHELA professzor részletesebben kíván foglalkozni félvezetők fizikai sajátságaival, ezért *magyar félvezető-szakember kiküldetését kéri több hónapra a Bangalore University Physics Departmentjére.*

A Faculty of Science a következő departmentekből áll: 1. Fizika, 2. Kémia, 3. Matematika, 4. Geológia, 5. Zoológia, 6. Botanika és 7. Humán tudományok. A Chemistry Department jellegzetes kutatási területe a cementrézlerakodás szerkezetének vizsgálata elektronmikroszkóppal. Ezenkívül ródium- és iridiumkomplexek előállításával és szerkezetvizsgálatával foglalkoznak spektroszkópiai és mágneses vizsgálatok alapján.

Indian Institute of Science Bangalore. Az intézetet J. N. TATA alapította, és éveken keresztül C. V. RAMAN volt az igazgatója. Jelenlegi igazgatója S. DHAWAN. A következő departmentekből áll: 1. Szervetlen és fizikai kémia, 2. Szerves kémia, 3. Biokémia, 4. Fermentációs technológia, 5. Farmakológia, 6. Fizika, 7. Alkalmazott matematika, 8. Ipargazdaságtan, 9. Idegen nyelvek, 10. Gépészmérnöki, 11. Üzemanyagtechnológia, 12. Aeronautika, 13. Vegyészmérnöki, 14. Fémkohászat, 15. Villamosmérnöki, 16. Villamos közlekedési, 17. Erősáramú mérnöki és 18. Általános mérnöki department. A Chemistry Department vezetője M. R. A. RAO.

Főbb kutatási területek: 1. Polarográfia, 2. Molekulaspektroszkópia (bonyolult molekulák infravörös szerkezetvizsgálata), 3. Adszorpció, 4. Dipólmomentummérések, 5. Elektrokémia, 6. Heterogén katalízis és 7. Korrózió. A szervetlen kémia területén különleges kénvegyületek (pl. S_2O), VO komplexek, Mn(III)- és ThO-komplexek és titánperoxidok előállításával és szerkezetvizsgálatával foglalkoznak. Dipólusmomentum és molekulaszerkezet szempontjából érdekes modellek a pikrilsav és piridin-N-oxid komplexei. A polarográfiai kutatások vezetője R. M. SUBRAMAHNYA, a molekulaspektroszkópiáé C. C. PATEL.

A Physics Department főbb kutatási területei: 1. Raman- és infravörös spektroszkópia, 2. félvezetők és dielektrikumok fizikai sajátságainak vizsgálata, 3. NMR, 4. magnetooptikai sajátságok, 5. kristálynövesztés és Röntgen-diffrakció, 6. Szilárd anyagok hőkiterjedésének és hővezetésének tanulmányozása alacsony hőmérsékleteken, 7. „fotoelaszticitás" (helyesebben optikai tulajdonságok függése mechanikai behatásoktól), 8. kristályoptika, 9. radiokémia. Utóbbi témakörben például kőzetek életkorát vizsgálják ^{87}Sr felhasználásával. Az ehhez használt tömegspektrométerben az ionizálást szikragerjesztéssel oldják meg. A department vezetője P. S. NARAYANAN.

Raman Institute of the Indian Academy of Science. Az intézetben C. V. RAMAN úgyszólván egyedül dolgozik. Az volt az érzésem, hogy az indiai állam egy nagy embernek még életében mauzóleumot emelt. RAMAN professzor jelenleg az infravörös abszorpció mechanizmusának elméletét, továbbá a színlátás és fényintenzitás közötti összefüggéseket kutatja. Számos érdekes kísérletet mutatott be.

Madras University. A Chemistry Department vezetője R. S. SANTAPPAM professzor. Csak PhD hallgatókkal foglalkoznak. Kutatási területek: 1. vinilklorid nehéz fémionokkal katalizált polimerizációjának kinetikája, 2. szerves molekulák oxidáció-kinetikája, 3. Halogénezés kinetikája és 4. komplexometria. A department fölszerelése meglehetősen szegényes. A szerves kémiai csoportban B. R. SWAMINATHAN heterokondenzált vegyületek előállításával foglalkozik, mely molekulák szerkezetvizsgálatát a kanpuri IIT-ben végzik el.

Osmania University Hyderabad. A Physics Department vezetője K. S. IYENGAR. Főbb kutatási területek: molekulaspektroszkópia, ultrahangabszorpció, röntgendiffrakció. P. SUBRAMANIAM atomspektrumok vonalkiszélesedésével, Stark-effektussal foglalkozik asztrofizikai célkitűzésekkel. VENKATA RAMIAH aminopikolinok spektrumának oldószereffektusaival foglalkozik. A spektroszkópiai kutatásokat a departmenten G. R. PURANIK professzor indította meg, munkatársai R. R. SIRDESHMUK (formamidkomplexek szerkezete) és V. CHALAPATHI (különböző amidok amid I sávjának viselkedése oldószerhatásra). G. S. SASTRY ultrahangabszorpciót tanulmányoz folyadékokban, és ebből rotációs izomériaviszonyokra igyekszik következtetéseket levonni. A department témái közé tartozik még kristálydiszlokációk vizsgálata, kristályszerkezetvizsgálat röntgendiffrakcióval, továbbá kristályok hőtágulásának tanulmányozása.

A Chemistry Departmenten bonyolult molekulák infravörös szerkezetvizsgálatával és általában fizikai vizsgálati módszerek oktatásával foglalkozik B. SUBRAMANIAM. E. V. SUNDARAM szerves savak dekarboxilezésének kinetikájával, továbbá a benzaldehid-hidrazin reakció kinetikájával foglalkozik. K. RAMIAH piridin-N-oxid és pikolin-N-oxid szerkezetvizsgálatával foglalkozik. A Nizam College-ben hasonló szerkezetvizsgálatok folynak.

Regional Research Laboratory Hyderabad. Az intézet igazgatója G. S. SIDHU. A következő területen folyik kutatás: 1. Zsírok és olajok, 2. Színezékek, 3. Szerves és gyógyszerkémia, 4. Papír és cellulóz, 5. Entomológia, 5. Biokémia, 6. Szénkémia, 7. Nehézvegyipar, 8. Kerámia, 9. Krisztallográfia, 10. Műszerezés, 11. Vegyészmérnöki kutatások, 12. Általános mérnöki kutatások. A szerves és gyógyszerkémia osztályon infravörös spektroszkópiai vizsgálatok folynak egy Unicam és egy Perkin Elmer 221 spektrométeren. Az intézet igényeit egy IBM computer elégíti ki. C. R. KESAVULU szilíciumon, és aluminiumon, továbbá cinkoxid félvezetőn nitrogén adszorpcióját vizsgálja. P. G. MENON különlegesen félvezetők felületén bekövetkező adszorpcióval foglalkozik. A kerámia osztályon szilíciumkarbid, szintetikus grafit, ferritek és vegyipari készülékanyagok előállítása folyik. A zsír és olaj department vezetője K. T. ACHAYA.

Andhra University Waltair. A Physics Department volt vezetője India egyik legnevesebb spektroszkópusa, K. R. RAO. Jelenleg nyugállományban van, de rendszeresen dolgozik a tanszéken. P. T. R. RAO kétatomos molekulák, főleg halogének spektrumait vizsgálja. Erre a célra két különböző felbontású rácsos spektrométert használ. C. SANTHAMMA furán és tiofén, valamint származékaik vibronic spektrumával foglalkozik. Ezenkívül AB_3 típusú molekulák, valamint ClO_2 normálkoordinátaszámítása folyik, a rotációs-vibrációs spektrumok alapján a Coriolis-csatolási állandók meghatározása. C. R. K. MURTY mag-kvadrupolrezonancia-vizsgálatokkal, szilárd fázisban NMR vizsgálatokkal foglalkozik. Erre Varian NMR-készüléket használnak. Mikrohullámú besugárzással elektrolitok tulajdonságait vizsgálják, valamint kristályok ESR spektrumait.

A Department for Applied Physics vezetője waltairi vendéglátóm, V. R. RAMAKRISHNA RAO. A tanszéken optikai kutatások folynak, optikai hibák ellenőrzése, multiple pass cellák és laserek előállítása. A Department for Chemical Technology-n főleg elektrokémiai kutatások folynak.

Jadavpur University Calcutta. A Department for Chemistry vezetője M. N. DAS. Kutatási területe elektrokémia és reakciókinetika. Az elektrokémia területén nemvizes elektrolitokban sav-bázis egyensúlyokat vizsgálnak K. K. KANDUval, továbbá ion-ion reakciók sóhatását és közeghatását. A reakciókinetika területén alkoholok oxidációját tanulmányozzák. Miss K. K. ROHATGI fluoreszcenciaspektroszkópiával foglalkozik, éspedig a fluoreszcencia koncentrációfüggésével, továbbá ritka földek kelátjai energianívóinak meghatározásával. K. C. RAY felületi kémiával és polarográfiával foglalkozik. Vizsgálja fémoxidfelületeken bekövetkező adszorpciót folyadékokból, ionos adszorpciót ZnO és Fe_2O_3 felületeken. Polarográfiai módszerekkel szerves molekulák oxidációs állapotait vizsgálja.

Indian Association for Cultivation of Science Calcutta. A kémiai csoport vezetője G. S. KASTHA foszforeszcenciaspektrumokkal foglalkozik. S. D. BANERJEE szilárd fázisban intermolekuláris Raman-frekvenciákat mér ki. B. R. MAZUMDER szilárd fázisban gátoltan rotáló csoportok esetén dielektromos relaxációt mér.

Calcutta University. Látogatásom itt igen rövid volt, minthogy a hallgatók sztrájkja miatt az egyetem be volt zárva. A Chemistry Department vezetője K. G. SADHANBASU professzor. Szerves komplexek fluoreszcenciaspektrumát vizsgálják. Speciális vizsgálati módszerük szerves molekulák szerkezetmeghatározására a cirkuláris dikroizmus mérése.

Calcuttában találkoztam az Indian Chemical Society vezetőivel; többek között a Budapesten járt N. CHAKRABARTY professzorral.

Banaras Hindu University. A Department for Spectroscopy vezetője NAND LAL SINGH. Kiterjedten foglalkoznak benzolszármazékok rezgési spektrumaival. A spektroszkópiai kutatásokat a departmenten még R. G. ASUNDI professzor indította meg. Legtöbb időt ezen a departmenten töltöttem, mert itt érdeklődtek legrészletesebben kutatásaim iránt.

A Chemistry Department vezetője G. B. SINGH. A fizikai kémia csoportot D. SINGH vezeti. M. V. RAMAMURTY polarográfiával és elektrolitos vezetőképesség-mérésekkel foglalkozik. P. S. TRIPATHI ionadszorpciót vizsgál szilárd felületen. Szorosabb együttműködést kíván a mi kutatócsoportunkkal. B. M. SHUKLA anilin bomlását tanulmányozza gammasugárzás hatására. A magkémiai kutatások közül meg lehet említeni ionok öndiffúziójának tanulmányozását agar-agar kocsonyában.

Delhi University. A Physics Department vezetője R. S. MAJUNDAR professzor. A következő témákban folynak kutatások: 1. folyadékok dielektromos tulajdonságai mikrohullámú besugárzás közben. A halmazállapotváltozásokon kívül jellegzetes változások tapasztalhatók rotációs átalakulásokban (G. P. SRIVASTVA), 2. félvezetők mikrohullámú optikai aktivitásának tanulmányozása, 3. mikrohullámok modulálása hanghullámokkal, 4. mikrohullámabszorpció révén főleg dimerek rotációs spektrumának vizsgálata, 5. röntgendiffrakció, 6. szilárdtestfizika. Alacsony hőmérsékleteken vezetőképességet és fajhőt mérnek. V. P. DUGAL és K. D. CHAUDRI megállapították, hogy mikrométer nagyságrendű bizmut- és ónrétegek említett tulajdonságai periodikusan változnak a rétegvastagsággal.

A Chemistry Department vezetője a fakultás dékánja, S. S. MITRA professzor. Fő kutatási területek elektrokémia, reakciókinetika és komplexometria. Az elektrokémia területén sóolvadékok vezetőképességét, továbbá fehérjék és különféle polimerek szerkezetét vizsgálják polarográfiás módszerrel. V. V. S. MURTY $NaMoO_4$ és $NaWO_4$ kristályok szerkezetét vizsgálja röntgendiffrakcióval. R. CHARI és A. K. BANERJI Schiff-bázisok szerkezetét tanulmányozzák ultraibolya spektrumok és reakciókinetikai mérések alapján. H. C. MALHOTRA polifoszfátok degradációjának kinetikájával foglalkozik savas közegben.

National Physical Laboratories, New Delhi. Az intézetben a következő csoportok működnek: 1. standardizálás, 2. akusztikai vizsgálatok, 3. optikai vizsgálatok, 4. szilárd testek tulajdonságai alacsony hőmérsékleteken, 5. technikai anyagok vizsgálata (szilikonok), 6. szilárdtest fizika, 7. anyagvizsgálat, 8. alkalmazott mechanika, 9. elektronika, 10. széntermékek vizsgálata és 11. üvegtechnológia. Az anyagvizsgálati osztály vezetője K. AGARWAL. Speciális kutatási területek a távoli infravörös spektrum vizsgálata Fabry-Perot interferométerrel. Nagyfelbontású spektrométerrel a közeli infravörös spektrumot is tanulmányozzák PbS érzékelő felhasználásával. Az infravörös vizsgálatok célja a szilárd halmazállapot szerkezetének megállapítása. Az optikai csoportban D. SEN gömbfelületek tökéletességét vizsgálja interferometrikus módszerrel. V. D. P. SASTRI kétatomos molekulák spektrumát vizsgálja, így CO^+ és N_2^+ ultraibolya spektrumait. K. C. JOSHI kétatomos molekulák spektrumának intenzitásviszonyait tanulmányozza a közeli ultraibolyában, Steinheil háromprizmás spektrográffal. Egyéb használt készülékek egy Zeiss Q-24 és egy Hilger medium kvarc spektrográf. S. R. DAS fotometriás, kolorimetriás mérőmódszerek tökéletesítésén dolgozik.

Az alacsony hőmérsékletű osztályon M. S. R. CHARI szilárd testek fajhőjét, vezetőképességét és hőkiterjedését vizsgálja a cseppfolyós hélium hőmérsékletén. Paramágneses szennyezésű ötvözetekben alacsony hőmérsékleten ferromágneses állapot áll be. Itt az elektromos ellenállásnak minimuma lehet. G. C. JAIN szupertiszta anyagok előállításával foglalkozik, kristálynövesztéssel. A kémiai osztályon M. R. VARMA analitikai témákkal foglalkozik. A szilárdtest fizikai osztályon G. D. SOOTHA hővezetőképességet tanulmányoz magas hőmérsékleteken. Vizsgálják ezenkívül szilárd testek ESR spektrumát, illetve a spektrumok változását a hőmérsékletváltozás hatására. Speciális téma Co(II) ionokkal szennyezett alkáli halogenidek dielektromos sajátságainak vizsgálata. Megállapították, hogy bizonyos frekvenciánál a dielektromos veszteségnek maximuma van.

Utazásaim általában kényelmesek voltak. Mint már említettem, a szakmai kollégák vendégszeretete minden várakozást felülmúlt, úgyhogy — nem beszélve India csodálatos természeti és művészeti szépségeiről — e szempontból is a legjobb benyomásokkal tértem haza tanulmányutamról.

KÖNYVBIRÁLATOK

LAKATOS BÉLA: *Bevezetés a komplex vegyületek kristálytér- és ligandumtér-elméletébe.*

Akadémiai Kiadó, Budapest 1965. 207 o., számos ábrával és táblázattal; ára kötve 48,— Ft

A szerző nehéz feladatra vállalkozik, mikor a könyv címében megadott területet kívánja olvasóival megismertetni. Ilyen feladatot kétféle módon lehet megközelíteni: vagy szigorú matematikai-fizikai alapon kell tárgyalni, ami szimmetrikus komplexek esetén a csoportelmélet ismeretét és az ennek alkalmazásában való készséget követeli meg, vagy pedig — mellőzve minden teoretikus megalapozást — az elméletből levezetett eredmények ismertetésére és alkalmazására kell szorítkozni. Szerző inkább a második utat választja, nyilván abból kiindulva, hogy a kísérletező vegyészek közül nem sokan rendelkeznek kellő csoportelméleti tudással. Így a kristálytér-elmélet megalapozatlan marad, de az olvasó megismerkedik a specieszek és karaktertáblák használatával. — A ligandumtér-elmélet közelítő tárgyalásánál a szerző kevésbé igyekszik matematikai-fizikai alapra építeni, itt a Kossel—Magnus—Fajans-féle polarizáció és viszontpolarizáció elvéből kiindulva ismerteti a kifejlődött félempirikus módszereket, majd a további, rendkívül változatos eljárásokat. Mindezek a mai napig szinte rohamos és állandó fejlődésben és átalakulásban vannak. Majd HEITLER és LONDON, továbbá PAULING és SLATER nagy jelentőségű elméleteit és az MO, ill. MO—LCAO módszereket ismerteti és utal a sokat alkalmazott SCF (self-consistent field) módszerre. Arra természetesen nincs módja, hogy a számítások tényleges végrehajtását bemutassa. Ismerteti a különböző (oktaéderes, négyzetes, tetraéderes és kisebb szimmetriájú) komplexek MO—LCAO-elméletét, végül a kétmagvú komplexeket is, ahol gyakran fém—fém kötés fordul elő. A harmadik fejezet a komplexek tulajdonságainak értelmezése a kristálytér- és ligandumtér-elmélet alapján. Ebben a komplex ionok sztereokémiáját, termodinamikai stabilitását stb. tárgyalja és ez mondható a könyv legjobban sikerült részének.

Meg kell említeni a könyv kitűnő ábráit, amelyeket DR. BÁNFI LÁSZLÓNÉ rajzolt.

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN

L ENGYEL BÉLA, CSÁKVÁRI BÉLA és KOVÁTS ZOLTÁN: *Általános és szervetlen kémiai praktikum, II. Praktikum haladók számára.* Második, bővített és átdolgozott kiadás.

Tankönyvkiadó, Budapest 1967. 367 old., 219 ábra, ára: 47,— Ft.

A műnek már 1. kiadásáról is megállapítható volt, hogy magyar nyelvű szakirodalmunkban hiányt pótló, s az egyetemi kémia oktatás, valamint a gyakorló vegyész számára egyaránt nagy segítséget nyújtó munkáról van szó, amely a preparatív szervetlen kémia hazai művelésének korszerű szintre emeléséhez is lényeges hozzájárulást jelentett. Az első kiadás megjelenése óta eltelt időszak folyamán e megállapítások a gyakorlatban is igazolást nyertek. Lényegesen könnyebbé vált a haladók szervetlen kémiai gyakorlatainak vezetése a megbízható útmutatást nyújtó könyv használatával, sőt a tudományos kutatómunka terén is határozottan érezhetővé vált a könyvnek a fiatal munkatársak felkészültségére gyakorolt jó hatása.

A munka 2. kiadásáról még fokozottabb mértékben mondhatjuk el fentieket, minthogy a szerzők fáradságot nem ismerő alapos munkával javították át az 1. kiadás néhány kifogásol-

ható részletét és igen hasznos új részeket is iktattak a 2. kiadás anyagába. Így pl. az előző kiadás alapján kívánatosnak tartottam a fém szerkezeti anyagok tulajdonságainak, valamint alkalmazhatósági feltételeinek tárgyalását, továbbá a műanyagok körének és tárgyalási terjedelmének bővítését. Túl vázlatosnak véltem a kromatográfiáról, illetve ioncseréről írt részeket, továbbá az elektrolízis preparatív célokra való alkalmazását tárgyaló fejezetet. Kifogásoltam néhány részletet az egyes előállítások leírásában is, így pl. a szilícium-dikloriddijodid, a titán, illetve a cirkónium esetében. Felhívtam a figyelmet néhány ábra műszaki-esztétikai szempontból kifogásolható kivitelezésére, valamint kívánatosnak véltem új ábrák beiktatását.

A baleseti veszélyre és az óvatossági rendszabályokra vonatkozó fejezet esetében valamivel rendszeresebb és részletesebb tárgyalást, továbbá e fejezetnek a könyv elejére vagy végére helyezését tartottam volna indokoltnak.

A 2. kiadást áttekintve, örömmel állapítható meg, hogy szerzők nemcsak a régebbi bírálatomban kifogásolt részleteket javították igen alapos, gondos munkával, hanem ezen túlmenőleg, egyéb olyan hasznos változásokat is eszközöltek, amelyek feltétlenül még tovább növelik a mű értékét és gyakorlati használhatóságát.

Ilyen értékes új részlet a félmikro- és mikropreparatív munkamódszerek fejezete, vagy pl. a molekuláris szűrőkkel, a gázkromatográfiával, a termisztorokkal, egyes újabb műanyagok alkalmazásával foglalkozó fejezetek.

Igen helyesen, bővült azonban a „Részletes rész" is, főleg olyan megbízható előállítási módszerekkel, amelyeket a szerzők saját kísérleti tapasztalataik alapján dolgoztak ki.

Különösen értékes és hasznos továbbá az ipari szempontból is egyre fontosabb „fém-organikus vegyületek" fejezete, valamint a komplex vegyületekkel, az izo- és heteropolisavakkal, a ritka földfémekkel kapcsolatos bővítés, tekintettel e vegyület-, illetve elemcsoportok növekvő jelentőségére.

Az új részletek összeállítása általában gondos és jól illeszkedik a mű egészébe.

A könyv kiállítása és kötése is igen ízléses, a könnyű használhatóságot minden tekintetben kielégítő.

Összefoglalva: az Általános és Szervetlen Kémiai Praktikum új kiadásában végrehajtott változtatások igen sikerülteknek mondhatók, a mű értékét és használhatóságát tovább növelik, s lényeges hozzájárulást jelentenek szervetlen kémiai gyakorlati felsőoktatásunk és preparatív kutatómunkánk szintjének további emeléséhez.

SZARVAS PÁL

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1967. VII. 10. — Terjedelem: 8,50 (A/5) ív, 40 ábra

67.64081 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Варкони, Б.: Объем отложения грубого помола в органических жидкостях 293
Надь, Ф.: Основы определения молекулярного веса с помощью ультрацентрифуги 319
Фехир, Э. и *Варга, Л.:* Синтез новых производных сорбозы 343

Реферат

Бургер, К.: Важнейшие результаты исследований комплексов методом ик-спектроскопии 351

Новости отделения 377

Отчет

Варшани, Дь.: Научная командировка в Индию 383

Рецензии книг

Нараи-Сабо, И.: Рецензия книги Б. Лакатоша: Введение в теорию поля кристаллов и поля лигандов комплексных соединений 389
Сарваш, П.: Рецензия книги Б. Лендьела, Б. Чаквари и З. Ковача: Практические работы в основной и неорганической химии, II. Практикум для высших курсов 390

CONTENTS

Lectures

Várkonyi, B.: Sediment volume of coarse powders in organic liquids 293
Nagy, F. (Mrs.): Fundamentals of the determination of molecular weight with the aid of ultracentrifuges 319
Fehér, Ö. and *Vargha, L.:* Synthesis of new sorbose derivatives 343

Review

Burger, K.: Significant results of the investigation of complexes by infrared spectrometry 351

News of the Department of Chemical Sciences 377

Report

Varsányi, Gy.: My study trip to India 383

Book Reviews

Náray-Szabó, I.: Review of the book Introduction to the crystal field and ligandum field theory of complex compounds, by B. Lakatos 389
Szarvas, P.: Review of the book General and inorganic chemical practice textbook, II. Textbook for advanved students, by B. Lengyel, B. Csákvári and Z. Kováts 390

18,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Várkonyi Bernát: Durva őrlemények üledéktérfogata szerves folyadékokban 293
Nagy Ferencné: Az ultracentrifugás molekulasúly-meghatározás alapjai 319
Fehér Ödön és *Vargha László:* Új szorbózszármazékok szintézise 343

Összefoglaló értekezés

Burger Kálmán: Komplexek infravörös spektrometriás vizsgálatának fontosabb eredményei 351

Az Osztály hírei 377

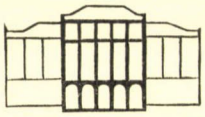
Beszámoló

Varsányi György: Tanulmányúton Indiában 383

Könyvbírálatok

Náray-Szabó István: Bírálat Lakatos Béla: Bevezetés a komplex vegyületek kristálytér és ligandumtér elméletébe c. könyvéről 389
Szarvas Pál: Bírálat Lengyel Béla, Csákvári Béla és Kováts Zoltán: Általános és szervetlen kémiai praktikum, II. Praktikum haladók számára c. könyvéről 390

Megjelent 1967. október 20-án



Kémiai Közlemények

28 kötet 4

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1967

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

28. KÖTET 4. SZÁM

Szerkeszti

LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

BOGNÁR REZSŐ, BRUCKNER GYŐZŐ, CSŰRÖS ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, ERDEY-GRŰZ TIBOR, FÖLDI ZOLTÁN, FREUND MIHÁLY, GERECS ÁRPÁD, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, KISS ÁRPÁD, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PROSZT JÁNOS, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

Technikai szerkesztők

FINÁLY ISTVÁN és CSÁKVÁRI BÉLA

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában négy füzetből áll. Évente általában két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló értekezések, az Osztály és Bizottságai munkájáról szóló beszámolók és értékelések, egy-egy intézmény kutatómunkájáról szóló összefoglaló ismertetések, tanulmányúti beszámolók, könyvbírálatok stb. kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 26. kötet 461—462. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest VIII. Múzeum körút 6—8. címre kell beküldeni.

A kiadó a szerzőnek díjtalanul küld ötven különlenyomatot.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként belföldi címre 40 forint, külföldi címre 60 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (Budapest V. Alkotmány u. 21. Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 05-915-111-46), külföldi megrendelések a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat (Budapest I. Fő utca 32. — Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 43-790-057-181) útján eszközölhetők.

A NAGY OKTÓBERI SZOCIALISTA FORRADALOM ÖTVENEDIK ÉVFORDULÓJÁRA

1917 októbere új korszak kezdete az emberiség történelmében. Az első tartósan győzedelmeskedő szocialista forradalom nyomán megindult a világ egyik legnagyobb országában, a Szovjetunióban, a szocialista társadalmi rendszer kiépítése, aminek hatalmas eredményei közismertek. Az utóbbi harmadfél évtizedben meggyorsult a fejlődés e téren, sok más nép is rálépett a szocializmus építésének az útjára, amelyen már eddig is nagy sikereket értek el. A Nagy Októberi Szocialista Forradalom jelentőségét politikai, gazdasági, műszaki, tudományos és más kulturális vonatkozásban a félszázados évforduló időszakában világszerte méltatják, és ünneplik a Szovjetuniót mint úttörőt e téren, amelynek tapasztalatai és baráti segítőkészsége nagymértékben előmozdítják a szocializmus útjára lépett népek haladását. Ehelyütt csak néhány olyan mozzanat felelevenítésére szorítkozhatunk, amelyek által a Szovjetunió tudományos élete jelentékenyen előmozdította a kémiai tudományok hazai fejlődését.

A felszabadulást követően, a legsúlyosabb háborús károk helyrehozása után, az újjáépítés legsürgősebb feladatainak elvégeztével a kémiai tudományok előtt is hasonló tennivalók állottak, mint a többi tudományok előtt: kiépíteni azt a kutatóbázist, amelyre a régi gazdasági függőség alól felszabadult országnak szüksége van ahhoz, hogy kielégítse a szocializmust építő társadalom igényeit, és lehetővé tegye, hogy — méreteink és természeti kincseink figyelembevételével — egyenrangú tagja legyünk a szocialista országok táborának.

A felszabadulás előtt számottevő kémiai kutatás úgyszólván csak az egyetemi tanszékeken folyt, szűkös keretek között, szegényes eszközökkel. Csupán Winkler Lajos, Zemplén Géza és Varga József tanszéke emelkedett ki, s tett szert nemzetközi tekintélyre. A felszabadulás után sürgősen változtatni kellett e helyzeten.

Tudománypolitikánk az előtt a feladat előtt állott, hogy megkeresse a tudományos kutatás gyors fellendítésének az útját-módját. E tekintetben nagymértékben támaszkodhattunk a szovjet tapasztalatokra. Az Októberi Forradalom után a Szovjetuniónak is gyorsan kellett szélesítenie kutatási bázisát, növelnie a kutatómunka színvonalát, és a kutatók széles gárdáját kellett cél-

tudatosan kiképeznie. A negyvenes évek végén, amikor e feladat nálunk időszerűvé vált, a Szovjetunió már három évtizedes tapasztalattal rendelkezett. Sok tapogatódzástól és próbálkozástól kímélt meg bennünket az, hogy e tapasztalatokra támaszkodhattunk, bár — a dolgok természete szerint — ezek nem voltak mechanikusan átültethetők a mi viszonyainkra. Ki kellett hámozni a tapasztalatokból azt, ami a szocialista társadalom fejlődéstörvényei általános vonásainak tekinthető, és el kellett választani mindattól, ami speciálisan a Szovjetunió viszonyainak felel meg. Kár származott abból, ha némely esetben elmulasztottuk ezt.

Azon az általános tapasztalaton túlmenően, hogy a kutatómunkára megfelelő erőt kell fordítani, a tudománypolitika terén egyik legfontosabb átvehető szovjet tapasztalat az volt, hogy az alapkutatások összefogására és fellendítésére a Tudományos Akadémiát célszerű alkalmassá tenni. A Szovjetunió hatalmas tudományos eredményeinek jelentős része Tudományos Akadémiájuk égisze alatt jött létre.

A Magyar Tudományos Akadémia is több mint egy évszázados múltra tekintett vissza, s alapításakor a nemzeti felemelkedést írta zászlajára. Tagjai között minden korban voltak kiváló tudósok, akik nemzetközi megbecsülést szereztek. S ha voltak is az Akadémiának korszakai, amelyekben nem járt a haladás élén, s amelyeket szívesebben elfelejtenénk, mégis alkalmas volt arra, hogy megfelelő átszervezés után, de a folytonosság megtartásával újra vezető szerepet vállalhasson a társadalmi haladásban.

Tudományos életünk fellendítésében jelentős lépés volt a Párt kezdeményezésére az Akadémia átszervezése, tagságának haladó gondolkodású tudósokkal való felfrissítése, s egyben megbízatása tudományos kutatóintézmények létrehozására, új kutatógárda nevelésére, s ezáltal a tudomány aktív művelésére. Egymás után jöttek létre az akadémiai kutatóintézetek, amelyekben a korábbiakhoz képest hatalmas lendületet vett a kutatás.

Az Akadémia újjászervezésekor, 1949-ben, nem létesült külön osztály a kémiai tudományok számára, hanem a vegyészek részben a Matematikai és Természettudományok Osztályába, részben pedig a Műszaki Tudományok Osztályába soroltattak be. Csakhamar kiderült azonban, hogy az új helyzetben a vegyészek közös problémái szükségessé teszik szorosabb együttműködésüket. Ezért már 1950-ben létrejött a két osztály vegyésztagjaiból a Vegyészcsoport, amelyből 1951-ben a Kémiai Tudományok Osztálya alakult meg az Akadémia VII. osztályaként.

Ebben, valamint az Osztály munkakörének, terveinek és működési módjának a reális kialakításában baráti jellegű látogatásai alkalmával nagy segítséget nyújtott M. M. DUBINYIN, Akadémiánk tiszteleti tagja, a Szovjetunió Tudományos Akadémiája Kémiai Osztályának akkori akadémikus titkára A meghívásunkra ismételten hozzánk látogató DUBINYIN akadémikus nemcsak a szovjet tudományos élet hivatalos szervezetével ismertetett meg élet-

hűen, nemcsak az Osztály létesítésére, szervezetére, feladatai kitűzésére és megoldási módjaira adott tanácsokat, hanem megnyerő egyéniségével, a hibákat és hiányosságokat, a kellő tartalom nélküli bürokratikus vonásokat is őszinte, baráti módon feltáró magatartásával nagymértékben hozzájárult ahhoz, hogy a kémikusok körében megrázkódás nélkül ment a tervgazdálkodás viszonyaira való beállás.

Őszinte, baráti beszélgetéseinknek köszönhető sok tekintetben az, hogy a kutatás-tervezés kezdeti mechanikus vonásait, némely túlzást és bürokratikus intézkedést már eleve is kellő távlatból tudtunk szemlélni. A DUBINYIN akadémikussal való konzultációk nagymértékben megkönnyítették az Osztályunk keretében működő kutatóknak, hogy magukévá tegyék a szocialista társadalom építésének a célkitűzéseit. Nagyon segített ez abban, hogy tagtársaink a hibákat, valamint hiányosságokat ne a kívülálló akadékoskodó bírálgatásával illessék, hanem inkább a bennfentes, a dolgokért társfelelősséget viselő szakember közreműködésre kész építő bírálatával támogassák a munkát.

A szovjet tapasztalatok beható tanulmányozása alapján — az újonnan megismerteket összevetve a nyugati fejlett országok tudományos viszonyaira vonatkozóan korábban ismertekkel — már a Kémiai Tudományok Osztálya megalakulásakor világos volt, hogy jól felszerelt kutatóintézet nélkül nem lendíthető fel a szükséges mértékben a kémiai alapkutatás. Az is világossá vált azonban — nem utolsósorban DUBINYIN óvatosságra intő figyelmeztetései révén —, hogy hiba volna egyszerűen lemásolni a kémiai kutatásnak a Szovjetunióban kiépített szervezetét. Ennek megfelelően a Kémiai Tudományok Osztálya első lépésként az egyetemi tanszékeken építette ki az Akadémia irányítása alatti kutatómunka bázisait. 1953-ban a különböző egyetemek 30 tanszékén támogatta az Osztály évi 2,20 millió Ft-tal a kutatómunkát, s e támogatás 1960-ig évi 3,00 millió Ft-ra nőtt, s ezen időig már 92 állást is szervezett az Akadémia e tanszékeken a kutatás előmozdítására. A kutatás támogatása tovább növekedett, de ettől kezdve a támogatott tanszékek száma csökkent. Ez idő tájt ui. az egyetemeket irányító minisztérium mindinkább képessé vált az egyetemeken folyó kutatómunka gondozására, annál is inkább, mert az 1961. évi egyetemi törvény az oktatás-nevelés mellett az egyetemeken hivatalos kötelezettséggé tette a kutatást is. 1967-ben az Osztály már csak 12 tanszéken (beleértve a tanszéki kutatócsoportokat is) irányítja a kutatásokat és támogatja ezek munkáját 183 állással, valamint 8,04 millió Ft-tal. Az erők eme koncentrálása lehetővé tette a tudományos színvonal lényeges emelését.

Az ötvenes évek elején megindult egy kémiai kutatóintézet létesítésének az előkészítése is. Figyelembe véve hazai adottságaink korlátait, kezdetben az a nézet alakult ki, hogy egyetlen nagy Központi Kémiai Kutató Intézetet célszerű létrehozni, és a kémia különböző ágait ezen intézet osztályaiban művelni. A Központi Kémiai Kutató Intézet 1954-ben kezdte meg működését külön-

böző más intézményekben szétszórva, 22 dolgozóval, évi 1,8 millió Ft költségvetéssel. Az Intézet székházának az első részlege 1962-ben készült el, további kiépítése folyamatban van. Jelenlegi létszáma 265, évi költségvetése pedig 17,6 millió Ft.

Bár kezdetben helyes volt — a szovjet tapasztalatoktól eltérően — egyetlen kémiai alapkutató intézet létesítése, később kiderült, hogy nem indokolt e korlátozás tartósítása. Helyesnek mutatkozott a keret bővítése, s ma már 4 kutatóintézete van az Osztálynak, összesen 551 létszámmal, és évi 39,1 millió Ft költségvetéssel. Mindamellett az összes tapasztalatok alapján továbbra is fontosnak kell minősíteni azt, hogy kiépüljön egy széles területen magas színvonalú kutatómunkára alkalmas, jól felszerelt, központinak tekinthető intézet is, amely képes nagy komplex kutatási feladatok megoldására, és kellő tudományos kapacitása, műszerbeli és kutatói felkészültsége van arra, hogy szükség esetén átállhasson a gyors fejlődés által megkívánt új kutatásokra, és megoldhasson fontossá váló komplex problémákat.

A kémiai kutatás hazai fellendítéséhez nélkülözhetetlen volt színvonalas kutatógárda nevelése. Ennek szervezeti kereteit a tudományos minősítések rendszere s ezen belül az aspirantúra intézménye adta meg, amelyek létrehozásában szovjet tapasztalatokra támaszkodhattunk.

A kémia azon ágazataiban, amelyekben voltak gyökerei és hagyományai a hazai kutatásoknak — elsősorban a szerves kémiában és az analitikai kémiában, kisebb mértékben a fizikai kémiában — az aspiránsok kiképzése itthon is megindulhatott, bár e tudományágazatokban is nagyon segített a spektrum kiszélesítésében, új tudományos irányzatok bevonásában az, hogy a Szovjetunióba küldhettünk aspiránsokat. A kémia némely modern ágazatának úgyszólván nem volt múltja nálunk, jövője viszont nálunk is fontossá vált. Az ilyen — számunkra új — ágazatok, mint pl. a műanyagkémia, a vegyipari műveletek általános törvényszerűségeinek a kutatása, a radiokémia, a petrolkémia, meghonosításában alapvető segítség volt, hogy e területekre viszonylag nagy számban képezhettünk ki aspiránsokat a Szovjetunióban. A kémia terén összesen 57 fiatal szakember vehetett eddig részt szovjetunióbeli aspirantúrán (beleértve a most kint levőket). Ezek hazatérve, akadémiai és más kutatási intézményekben nagymértékben hozzájárultak új tudományos iskolák kibontakozásához és régiek felfrissítéséhez.

Hozzájárultak a kémiai tudományok hazai fejlődéséhez szovjet tudósok ama monográfiái is, amelyeket az Akadémia magyar fordításban kiadott. Közöttük olyan, nemzetközi viszonylatban is úttörő és élenjáró művek, mint V. G. Levics: Fizikai-kémiai hidrodinamika (1958), N. N. Szemjonov: A kémiai kinetika és a reakciósebesség néhány problémája (1961), V. N. Kondratyev: Gázok kémiai reakcióinak kinetikája (1966).

Említést érdemel ezzel kapcsolatban, hogy a szovjet szakirodalmat magyar szerzők munkái is gazdagítják, így megjelent orosz fordításban Schay

GÉZA: A gázkromatográfia elméleti alapjai c. műve (1965), és folyamatban van NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN: Kristálykémia c. monográfiájának a kiadása.

Lassan indult, de tartalmilag egyre bővül egyes konkrét témák közös kutatása. A kezdetben talán túlméretezett és gyakran csupán formális együttműködési megállapodások közül az életképtelennek bizonyultak időközben megszűntek, viszont a megmaradt — bár nem nagy számú — kooperációs kutatások egyre reálisabban elégítik ki mindkét fél kölcsönös igényeit, ami a szerződő kutatóhelyek lehetőségei által megszabott, egymást jól kiegészítő munkamegosztásban, állandó személyes érintkezésekben és diszkussziókban, végül az elért eredmények közös publikációjában nyilvánul meg.

Gyümölcsöző együttműködés alakult ki továbbá a szovjet segítséggel való műszerépítés terén is. A magkémiai és a korszerű izotópkutatás lehetőségeinek a megteremtésében nagyon segítettek és segítenek a szovjet felszerelések, valamint a szakemberek rendszeres tapasztalatcseréje a Szovjetunióban. Így pl. az Izotóp Intézet munkatársainak évente kb. 10%-a megy szovjet tanulmányútra.

A szovjet és a magyar tudomány kölcsönhatása nem egyoldalú. Kémikusaink kutatási eredményei jól ismertek a Szovjetunióban. Számos szovjet kutatóhelyen használják fel és fejlesztik tovább ezeket. A tudományos munka kölcsönös elismerése nyilvánul meg abban is, hogy Akadémiánk négy vegyész szovjet akadémikust tart nyilván tiszteleti tagjai sorában, a Szovjetunió Akadémiája pedig egy akadémikusunkat külső tagjai közé választotta.

Mindezeken keresztül a tudományos kutatómunka is hozzájárul népeink kölcsönös megbecsülésen alapuló barátságának az ápolásához.

ERDEY-GRÚZ TIBOR

A SZERVETLEN KÉMIA FEJLŐDÉSE ÉS ÚJ ANYAGOK KIDOLGOZÁSA A SZOVJETUNIÓBAN

N. M. ZSAVORONKOV

akadémikus*

Érkezett 1967. július 12-én

A Nagy Októberi Szocialista Forradalom az emberiség történelme új szakaszának kezdetét jelentette. Ha e forradalom első tíz napja, JOHN REED szerint megrengette a világot, akkor az utána következő 50 év gyökerestől átalakította azt. Az Októberi Forradalom által kiváltott hatalmas szociális változásokkal és átalakulásokkal szoros kapcsolatban van a tudományos-műszaki forradalomként jelentkezett anyagi-műszaki fejlődés, amelynek tanúi és résztvevői vagyunk. Ez kifejezésre jut abban, hogy a tudomány egyre növekvő mértékben közvetlen befolyást gyakorol a termelésre, ami a termelés jelenlegi módszereinek és berendezéseinek kicserélését nagyobb kapacitásúra és gazdaságosabbra, a gépesítés és az automatizálás széles körű alkalmazását, a tudomány, a műveltség és a kultúra gyors ütemű fejlődését eredményezi.

Az energetika, az építészet, a gépgyártás, a szállítás, a híradás, az új technika valamennyi ága, a mezőgazdaság, az egészségügy, az ember ellátása élelmiszerrel és életkörülményeinek tökéletesítése különböző olyan anyagok, eszközök és berendezések gyártását teszi szükségessé, amelyek a mechanikai, fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságok meghatározott komplexumával rendelkeznek.

Egyes anyagok és termékek (nyersanyagok és félkész termékek) más, adott hasznos tulajdonságok együttesével rendelkező termékekké való átalakítása a kémiának és a kémiai technológiának mindenkor fő feladata volt, és az is marad.

A kémiai megmunkálás egyre nagyobb mértékben alkotórészévé válik valamennyi termelési ágnak, nem is beszélve magáról a vegyiparról, a kohászatról, a kokszkémiai-, az építőanyag-, a kőolajfeldolgozó-, a cellulóz- és papír-, a gyógyszeriparról és az élelmiszeripar jelentős részéről, amelyek alapjukat tekintve vegyipari termelési ágak. A tudomány és a technika fejlődésének mértékében a hagyományos technológiát sok esetben a kémiai technológia váltja fel, amely forradalmibb és a társadalmi munka termelékenységének egnagyobb mértékű növekedését biztosítja.

* A Szovjetunió Tudományos Akadémiája elnökségi delegációjának magyarországi látogatása során 1967. június 29-én elhangzott előadás magyar fordítása.

A Szovjetunió iparosítási terveiben a korszerű vegyipar, a fém- és színesfémkohászat és az építőanyaggyártás létrehozása különösen fontos helyet foglalt el.

Nem lehetett volna a mezőgazdaság kemizálását végrehajtani és az ország egyre növekvő vegyipari termék- és anyagigényét kielégíteni nagy kapacitású vegyipar nélkül, nem lehetett volna fejleszteni a gépgyártást és a villamosítást fémek és színesfémek nélkül, nem lehetett volna gyárakat, elektromos erőműveket, lakóházakat építeni építőanyagok nélkül.

Mindamellett ezeknek az iparágaknak a létrehozása, valamint az ipar és a népgazdaság egészének fejlesztése elképzelhetetlen a tudomány, különösen a kémia fejlesztése, a káderképzés, köztük a tudományos káderek képzésének kiszélesítése, az általános kultúra színvonalának országos méretű felemelése nélkül. Mindezekkel a problémákkal kellett szembenéznie a fiatal szovjet köztársaságnak.

A Szovjet Állam létezésének első napjaitól kezdve a Kommunista Párt és a Kormány igen nagy jelentőséget tulajdonított országunkban a tudomány fejlesztésének, a tudomány szerepének és részvételének a szocialista építésben.

Ezzel magyarázható az is, hogy a szovjethatalom létezésének legnehezebb szakaszában — amikor még folyt a polgárháború, amikor az ipar lerombolt állapotban volt, a mezőgazdaság tönkrement, amikor a fiatal köztársaságot az éhínség csontos keze fojtogatta, tífusz és más betegségek tomboltak — az országban kezdetét vette a tudományos-kutató és felsőfokú oktatási intézmények nagy hálózatának létrehozása, amelyek később kimagasló szerepet játszottak a tudomány és az ország iparosításának fejlesztésében.

A szovjethatalom első éveiben létrehozott tudományos kutatóintézetekben, valamint a felsőfokú oktatási intézetek kémiai laboratóriumaiban a munkába bevonták valamennyi, az országban fellelhető, nem nagyszámú vegyész kádert, és intézkedéseket hoztak a szakemberképzés kiszélesítésére. Az Októberi Forradalom széles távlatokat nyitott és lehetőséget teremtett a tudósok tehetségének és alkotó erejének kifejlesztésére. Sokan közülük tudományos iskolák vezetőivé váltak, új tudományos irányvonalakat hoztak létre és aktívan részt vettek a vegyipar fejlesztésében, valamint a mérnöki és tudományos káderek képzésében.

Magától értetődik, hogy a kémia és a kémiai technológia fejlődése a Szovjetunióban — ugyanúgy, mint a korszerű vegyipar létrehozása — nem volt elszigetelve a világ tudományától és iparától. A szovjet tudósok figyelmesen tanulmányozzák és magasra értékelik a más országok tudósai által a tudomány fejlesztésében elért eredményeket.

Ugyancsak megjegyzendő, hogy sok kiváló szovjet vegyész tudós a tudományos és oktatási intézményekben végzett munka mellett közvetlenül részt vett a szovjet vegyipar, a kohászat és más határterületi iparágak létrehozásában.

Az országban az eltelt 50 év alatt végbement változások méreteiről a következő tények tanúskodnak. A felsőfokú oktatási intézmények száma 96-ról 767-re, a bennük tanuló hallgatók száma pedig az 1914. évi 120 ezerről 1966-ra 4,1 millióra emelkedett.

A tudományos intézményekben, a felsőfokú oktatási intézetekben és más szervezetekben foglalkoztatott, felsőfokú képesítéssel rendelkező dolgozók száma az 1914. évi 10,2 ezerrel szemben 1966-ban mintegy 700 ezer főt tett ki.

A forradalom előtti Oroszországban a felsőfokú képesítéssel rendelkező vegyészek száma néhány száz főt tett ki, most pedig néhány százezret. Csak az Össz-szövetségi Mengyelejev Kémikus Társaság tagjainak száma, amely közel sem egyesít valamennyi felsőfokú képesítéssel rendelkező vegyészt, 1966-ban mintegy 150 ezer főt számlált.

A fontosabb ipari termékek termelésének dinamikáját a Szovjetunióban az I. táblázat jellemzi, amelyben az 1966. évi adatok és az 1970. évi tervszámok is láthatók. Az utóbbi összehasonlítására két oszlopban feltüntettük a világtermelést és az USA termelését 1965-ben.

A korszerű tudomány bázisán létrehozott nagykapacitású ipar a szovjet nép kimagasló eredménye. A szocialista iparosítás megvalósítása során az ország műszaki-gazdasági elmaradottságából eredő igen nagy nehézséget kellett leküzdeni. Az is figyelembe veendő, hogy a szovjethatalom 50 éve alatt az ország ipara két esetben vált hatalmas pusztítás áldozatává, és sok időt követelt az eredeti szintre történő újjáépítés. Ez a kor, az 1917—1928. és az 1941—1947. évek közötti időszak, összesen mintegy 20 évet foglal magában. A polgárháború és különösen a második világháború idején elszenvedett hatalmas emberi és anyagi veszteségek ellenére a szovjet nép önfeláldozó munkájával biztosította az ország műszaki-gazdasági elmaradottságának felszámolását és átalakítását hatalmas szocialista nagyhatalommá.

A szovjet nép nagy eredményei a szovjet gazdasági rendszer, a tudomány és a kultúra tervszerű, szocialista jellegű fejlesztésének eredményei.

I. A korszerű szervetlen kémia fejlődési irányai

A XX. század kémiájának fejlődésére jellemző és meghatározó vonásainak egyike a kémia szerves összefonódása az iparral és a technikával.

Bár a XIX. század történelméből nem kevés példát ismerünk arra, hogy az ipar hasznosította a kémiai tanulmányokat, a XX. században válik a kémia nagykapacitású termelőerővé, amikor a tudomány és a termelés egyesül és létrehozza a társadalom anyagi-technikai bázisát.

A kémiának mint tudománynak sok jellemző vonása van, amelyek megkülönböztetik a többi tudományoktól. Ezt a legtalálóbban jegyezte meg és definiálta még a XIX. század nagy kémikusainak egyike, a francia MARCELIN

1. táblázat

A legfontosabb ipari termékek

A termékek megnevezése	1913	1928	1940	1945	1958	1960
Elektromos energia, milliárd kWh	2,0	5,0	48,3	43,3	235,4	292,3
Kőolaj, millió tonna	10,3	11,6	31,1	19,4	113,2	147,9
Gáz, milliárd m^3	0,2	0,33	3,39	3,41	29,9	47,2
Kőszén (összesen a barna kőszénnel együtt), millió tonna	29,2	35,5	165,9	149,3	493,2	509,6
Nyersvas, millió tonna	4,2	3,3	14,9	8,8	39,6	46,8
Acél, millió tonna	4,3	4,3	18,3	12,3	54,9	65,3
Koksz, millió tonna (6% nedvességű)	4,4	4,2	21,2	13,6	50,9	56,23
Vasérc, millió tonna	9,214	6,10	29,9	15,90	88,8	105,9
Kénsav, millió tonna	0,145	0,211	1,587	1,121	4,803	5,398
Szóda (vízmentes, 95%-os), millió tonna	0,160	0,217	0,536	0,235	1,692	1,887
Nátrium-hidroxid, millió tonna	0,0551	0,0586	0,190	0,128	0,709	0,765
Műtrágyák, millió tonnában:						
— relatív egységekben**	0,089	0,135	3,238	1,121	12,42	13,87
100%-os tápanyag tartalomra átszámítva, millió tonna	0,0169	0,0256	0,746	0,30	3,00	3,30
ebből:						
Nitrogén	0,003	0,002	0,199	0,153	0,845	1,003
Foszfát (P_2O_5)	0,013	0,021	0,258	0,044	0,870	0,912
Kálium (K_2O)	—	—	0,221	0,054	1,004	1,084
Foszforitliszt (P_2O_5)	—	0,002	0,073	0,002	0,233	0,280
Cement, millió tonna***	1,8	1,8	5,7	1,8	33,3	45,5
Ablaküveg, millió m^3	24,7	34,2	44,7	23,3	133,0	147,0

BERTHELOT: „A kémia maga teremti meg saját vizsgálatának tárgyát. Ez az alkotóképesség, amely már majdnem a művészetekhez közelít, megkülönbözteti a kémiát a leíró természettudományoktól . . . A kémia ezzel az alkotóképességgel nagyobb mértékben rendelkezik, mint a többi tudomány — mert mélyebbre hatol, egészen az elemekig, amelyekből valamennyi anyag felépül."

E szavak mély értelme korunkban még jobban megerősödött, egyrészt a kémia és a fizika, másrészt a kémia és a biológia közötti kapcsolat megerősödése következtében.

A kémia fejlődésének jellege megfelel a tudomány általános fejlődési tendenciájának. Egyik oldalról végbement a kémia differenciálódása szervetlen, szerves, fizikai, analitikai kémiára, és megtörtént a további szakosítása is (szilikátkémia, fémek kémiája, ritka elemek kémiája, radiokémia, sugárkémia, petrolkémia, üzemanyagkémia, polimerek kémiája, színezékkémia, gyógyszerkémia stb.). Másik oldalról megerősödik ez ágazatok között levő kapcsolat, valamint az emberi tudás más területeivel való kapcsolódás, ami kifejezésre jut az átmeneti, határterületi tudományok megjelenésében (kémiai-fizika, biofizika, bio-geokémia stb.). Napjainkban a kémia egyetlen területén sem

termelésének alakulása a Szovjetunióban

1962	1963	1964	1965	1966	1970 (tervezett)	1965	
						Világ-termelés*	USA
369,3	412,1	458,9	506,7	545,0	830—850	3430	1157,0
186,2	206,1	223,6	242,9	265,0	345—355	1503,40	385,0
75,2	91,5	110,2	129,4	145,0	225—240	678,00	456,0
517,4	531,7	554,0	577,7	585,0		2142,0	477,0
55,3	58,7	62,4	66,2	70,3	94— 97	308,00	82,6
76,3	80,2	85,0	91,02	96,9	124—129	433,3	119,3
60,9	63,9	66,3	67,5	—	—	—	60,297
128,11	137,50	145,9	153,4	160,0	—	525,0	91,0
6,132	6,885	7,647	8,518	9,37	—	64,86	22,50
2,332	2,545	2,74	2,871	2,963	—	15,4	5,842
0,961	1,049	1,153	1,303	1,393	—	15,3	6,099
17,3	19,935	25,6	31,3	35,9	62— 65	181,45	48,34
4,078	4,647	6,00	7,4	8,4	14,7—15,3	42,80	10,616
1,420	1,759	2,099	2,712	3,200	—	16,8	4,434
0,965	1,096	1,407	1,599	1,800	—	13,7	3,665
1,330	1,400	1,894	2,368	2,600	—	12,3	2,517
0,356	0,379	0,599	0,701	0,842	—	—	—
57,3	61,0	64,9	72,4	80,0	100—105	407,30	65,0
165,6	169,1	186,3	190	201,0	—	—	123,7

*A Kínai Népköztársaság nélkül: statisztikai adatokat nem közölnek.
**A Szovjetunióban elfogadott relatív egységekben, a nitrogénműtrágya 20,5% N-tartalmú ammónium-szulfátra számítva; a káliműtrágyák 41,6% K_2O-ra; a foszfátműtrágyák 18,7% P_2O_5-tartalmú szuperfoszfátra és a foszforitliszt 19,0% P_2O_5-re számítva.
***A gyenge minőségű cementek nélkül.

képzelhető el a tudományos munka fizikai vizsgálati módszerek alkalmazása nélkül; a kémia matematizálása megy végbe. Meg kell említeni továbbá azoknak a határoknak elmosódását, amelyek az ismeretek egyes területeit egymástól elválasztják. A kémiának mint tudománynak az alapját azok az alapvető általános természeti törvények képezik, amelyek a tudósok sok generációja — kezdve LAVOISIERvel és bezárva LOMONOSZOVval, korunk nagy kémikusaival — alkotó tevékenységének következtében váltak ismertté.

A szerves kémia — a szén és vegyületeinek kémiája — azoknak az anyagoknak a kémiája, amelyek molekuláinak alapját szénatomokból álló olyan láncok képezik, amelyekhez vagy más elemek csatlakoznak, vagy más elemek kis mennyisége van bekapcsolva a láncba.

A szervetlen kémia — az összes többi elem és azok vegyületeinek kémiája — magában foglal egyes széntartalmú anyagokat is, amilyenek a gyémánt, grafit, karbidok, szén-oxidok és a szénsav sói.

A szervetlen kémia a szervetlen savak, bázisok, sók kémiája, az ásványok, a fémek és fémötvözetek kémiája, a koordinációs komplex vegyületek kémiája és a kristálykémia.

A szervetlen vegyületek kinyerése kristályos formában, mesterséges kristályok növesztése és azok szerkezetének és tulajdonságainak tanulmányozása a különböző kristályok sokféleségével és az új technikában egyre növekvő alkalmazásával kapcsolatban, a korszerű szervetlen kémia és technológia legfontosabb feladatainak egyike. A szervetlen vegyületekben, a molekulákban a kémiai kötések nagyobb változata található, mint a szerves vegyületekben.

Mindamellett a korszerű kémiára a szerves vegyületek szintézisével kapcsolatos munkák széles körű elterjedése jellemző. A szervetlen kémia területén új vegyületek felkutatása és azok tulajdonságainak tanulmányozása sokkal kisebb mértékben folyt, habár a szervetlen szintézis kolosszális mennyiségű, a tulajdonságok sokféleségével rendelkező vegyület előállításához vezethet.

A XIX. század végétől napjainkig jogos volt, hogy a vegyészek fő figyelmét a szerves kémia problémái kötötték le. És ez érthető, amennyiben a szén a legfontosabb organogén anyag.

A szénnek a hidrogénnel, az oxigénnel, a nitrogénnel és máselemek kis mennyiségével képzett vegyületei a szerves anyagok, amelyek valamennyi növény és állat testét alkotják és amelyek létrehozzák a szerves világ valamennyi változatát. A szintetikus szerves kémia nagyszámú, különböző hasznos tulajdonságokkal rendelkező vegyületet és anyagot eredményezett. Nem hiába nevezik gyakran korunkat a szintetikus anyagok századának, elsősorban a műanyagokra, a műkaucsukra, a műszálakra, a gyógyszerkészítményekre és más szerves anyagokra gondolva. Viszont a szervetlen kémia a tudományos alapja a nehézvegyipar, a kohászat és a színesfémkohászat, az építőanyagipar termékei, az ásványi savak, lúgok, az ásványi sók és műtrágyák, a fémek és fémötvözetek, hőálló és nagykeménységű csiszoló anyagok, a cement és más kötőanyagok, szervetlen üvegek, tűzálló és magas fokú tűzálló anyagok, félvezetők, kvantum generátorok, mágneses anyagok és nagyszámú szervetlen vegyület tömeggyártásának.

Ezért természetesen a tudományos-műszaki fejlődés során a szervetlen kémia előtt állandóan igen sok, bonyolult tudományos probléma állt.

A szervetlen kémia fejlődésében döntő fordulatot jelentett az atomenergetika kémiai aspektusainak és szerkezeti anyagoknak kidolgozása a technika új területei számára, nagytisztaságú anyagok előállítása és különböző, értékes fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkező anyagok szintézise a rádiótechnika, az elektronika számára és egyéb célokra.

Jelentős mértékben megnövekedett az új szervetlen vegyületek szintézisével és tulajdonságaik tanulmányozásával foglalkozó munkák száma. Irodalmi adatok alapján a legutóbbi tíz év alatt az évenként szintetizált új vegyületek száma 2,5-szeresére emelkedett.

A szervetlen kémia jelenleg az intenzív fejlődés időszakát éli. Ez elsősorban azzal van kapcsolatban, hogy a szervetlen kémia problémáinak megoldása egyre inkább megközelíthető a kémiai kötés elméletének alkalmazásával. Az elméleti szervetlen kémia fejlődése számára alapvető a fizikai, ezen belül a kvantummechanikai elképzelések széles körű hasznosítása az elemek és azok vegyületei kémiai viselkedésének magyarázatára és előzetes meghatározására.

Másodsorban alátámasztja ezt a fejlődést a szervetlen kémia vezető szerepe a műszaki fejlesztés számára értékes tulajdonságokkal rendelkező új szervetlen anyagok előállításában.

A korszerű szervetlen kémia fejlődését jellemzi, hogy jelenleg csaknem valamennyi kémiai elemet felhasználják valamilyen ipari vagy tudományos célra, bár 30—40 évvel ezelőtt nagy részük — 2—3 tucat kivételével — még kémiai különlegesség számba ment.

A korszerű szervetlen kémia jellemzője a különböző szervetlen vegyületek szintézise, és a tulajdonságaik tanulmányozásával kapcsolatos munkák széles körű elterjedése. A szervetlen kémia alapvető elméleti feladata új, adott tulajdonságokkal rendelkező vegyületek szintéziséhez a tudományos alapok kidolgozása. Különösen a szervetlen kémia alábbi ágaiban volt nagy a fejlődés és várható a továbbiakban a tudományos kutatás mértékének jelentős növelése.

1. Fizikai-kémiai analízis

Ezt az elnevezést 1913-ban N. Sz. KURNAKOV javasolta a kémia ama fejezetének megjelölésére, amely különböző fizikai-kémiai módszerek segítségével tanulmányozza a kémiai egyensúlyi rendszerekben lejátszódó átalakulásokat és azok ábrázolásának módjait.

Az atomokról és molekulákról szóló tanokon, a kémiai szerkezet elméletén és D. I. MENGYELEJEV periódusos törvényén kívül nehéz említeni annyira széles körű általánosítást, amely olyan hatással lett volna a kémiai kutatásra az egész világon, amelyet valamennyi tudós mindennapos gyakorlatában oly széles körben alkalmazott, és amely elősegítette a kémiai kutatások színvonalának emelését és az anyag természetének értelmezését.

„Az elmélet és a kísérlet együttes és folytonos munkája révén szemeink elé tárul a kémiai ismeretek új határterülete, amelynek célja az egy- és többkomponensű rendszerek kémiai természetének meghatározása az összetétel és a fizikai-kémiai tulajdonságok közötti összefüggések tanulmányozása alapján.

Ezt a területet fizikai-kémiai analízisnek lehet nevezni, amelynek sok mellékága van a határterületi tudományokban és a technikában" — írta annak idején KURNAKOV.

Az összetétel és valamilyen tulajdonság között kísérleti úton meghatározott összefüggéseket grafikusan — összetétel—tulajdonság diagram formájában — ábrázolják. E diagramok tanulmányozása pedig lehetővé teszi, hogy pontos következtetéseket vonjunk le a rendszer komponensei kölcsönhatásának jellegéről, az egyes fázisok létezésének határairól és természetéről.

Az N. Sz. KURNAKOV által a diagramok egyes pontjairól adott értelmezés lehetővé teszi, hogy pontosan tájékozódjunk az anyagok kémiai sajátságainak kérdésében, elhatároljuk a daltonidákat és bertollidákat, azeotrópokat, eutektikumokat, kriohidrátokat stb.

A. LE CHATELIER, G. TAMMAN, D. GIBBS és más tudósok mellett N. Sz. KURNAKOV rakta le annak az épületnek az alapját, amely az elkövetkező években gyorsan növekedett.

A fizikai-kémiai analízis nagymértékben általánosítható és alkalmazható azokra a rendszerekre, amelyek komponense bármilyen kémiai egyed lehet: fémek, sók, szerves vegyületek stb. Ezért egyike a legáltalánosabb kutatási módszereknek és ez igazolja „számtalan ágazatát a jelentős elméleti és alkalmazott tudományok határterületein — az ásványtanban, a petrográfiában, a geológiában, a kohászatban, az alkalmazott és az építészeti mechanikában" (N. Sz. KURNAKOV).

A módszer megteremtője — N. Sz. KURNAKOV akadémikus — maga sem választotta el a tiszta tudományt az úgynevezett alkalmazottól és mindig hangsúlyozta az elméleti kérdések gyakorlatilag fontos objektumokon történő tanulmányozásának fontosságát.

Éppen ezért igen fontos szerepet játszottak N. Sz. KURNAKOV és tanítványainak munkái a pirometallurgiai folyamatok ésszerűsítésében, az értékes ötvözetek sokaságának előállításában, a Szovjetunió ásványi, különösen sókincseinek hasznosításában.

Korunkban a fizikai-kémiai analízis hathatós eszköze az új, a szükséges tulajdonságokkal rendelkező anyagok létrehozásának és széles körű alkalmazást nyer különböző, a megkívánt mechanikai mutatókkal és elektrofizikai tulajdonságokkal rendelkező új ötvözetek, félvezetők, szupravezető anyagok, üvegek, szitallok, kerámiák, műtrágyák és sok más anyag kidolgozásában.

2. A fémek kémiája

Hagyományosan továbbra is intenzív kutatás tárgya marad a fémek kémiája. A cseppfolyós és szilárd fémoldatok képződésének, a fémekben a kémiai kötések természetének és a fémrendszerekben szilárd állapotban lejátszódó olyan reakcióknak a tanulmányozása, mint például a rendezett szerkezettel

rendelkező vegyületek képződési folyamata vagy a túltelített szilárd oldatok bomlása, szükséges lépés az adott tulajdonságokkal rendelkező fémanyagok kidolgozásához. A fémrendszerek diagramjainak kísérleti tanulmányozása, a fázisok összetételének és szerkezetének meghatározása a heterogén rendszerekben lehetőséget nyújt az egyensúlyi és metastabilis rendszerek kémiai összetétele és szerkezete közötti összefüggések tisztázására és jó minőségű anyagok gyártástechnológiájának kidolgozására.

3. A komplex vegyületek kémiája

Koordinációs kémia a Szovjetunióban a kutatás hagyományos iránya. A szovjet tudósok e területen végzett alapvető munkássága széles körű nemzetközi elismerésben részesült.

A koordinációs kémia jelenleg az intenzív fejlődés stádiumában van, lelkesítő kutatások és felfedezések korszakát éli. Ez a korszerű kémia fő irányvonalainak egyike. Új vegyülettípusok, új kutatási módszerek, új hipotézisek és új elméletek gyorsan követik egymást. A koordinációs kémia fejlődését a múltban erősen zavarták azok a törekvések, amelyek hozzá akarták idomítani a kellően ki nem dolgozott vegyértékelméletekhez. A 40-es évektől kezdődően a helyzet lényegesen megváltozott. Erre az időre a kémiai kötés elmélete és a fizikai kémia módszerei olyan fejlődési szakaszba jutottak, hogy azok eredményesen alkalmazhatókká váltak a koordinációs kémia problémáiban. Azonkívül az új műszaki és a tudományos követelmények kedvező feltételeket teremtettek a fejlődéshez.

A Szovjetunióban a komplex vegyületek kémiájának területén a kutatások régen elkezdődtek, és a szovjet kémikusok iskolája jól ismert. E kutatások alapjait L. A. Csugaev és N. Sz. Kurnakov rakták le. Különösen nagy eredményeket értek el a platinacsoport elemei, az arany, valamint más változó vegyértékű elemek komplex vegyületeinek szintézisében és tanulmányozásában. Ezeket a kutatásokat széles körben fejlesztették a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának e célra szervezett platinakutató és fizikai-kémiai analitikai intézeteiben. Kutatások folytak a platina, a palládium, a ródium, az ozmium, az indium, a ruténium komplex vegyületeinek szintézisével és tulajdonságaik tanulmányozásával kapcsolatban. Kidolgozták ez elemek analitikai meghatározásának módszereit és a tiszta fém nyers platinából történő előállításának módját. E kutatások eredményei — ugyanúgy, mint az arany kémiája területén végzett kutatásoké — alapul szolgáltak a nemesfémipar megteremtéséhez és fejlesztéséhez. E munkák hatalmas jelentősége abban rejlik, hogy a Szovjetunió volt és marad a platinát és kísérő fémeit, valamint az aranyat termelő legjelentősebb országok egyike.

Az utóbbi években a komplex vegyületek kémiája a Szovjetunióban nagymértékben előrehaladt. 1934-ben a Platinakutató Intézet, a Fizikai-

Kémiai Analitikai Intézet és az Általános Kémiai Laboratórium egyesítése révén hozták létre a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának Általános és Szervetlen Kémiai Intézetét (IONH), amely alapvető kutatási központja a komplex vegyületek kémiájának. Emellett széles körű kutatás folyik Leningrádban, Ivanovóban, Alma-Atában és más városokban.

Amíg 20—25 évvel ezelőtt komplexképző elemként főként a platinacsoport elemei, valamint a kobalt, a nikkel és a réz szolgáltak, addig ma már előállították majdnem minden fém és néhány nemfém komplexét. A szovjet vegyészek nagyszámú olyan komplexet állítottak elő, amelyek központi atomjai ritkaföldfémek, aktinidák, a hetedik, a hatodik, a negyedik és más csoportok fémei.

A komplex vegyületek kémiájának fejlődése jelentős mértékben követi az L. A. CSUGAEV (az öt- és hattagú gyűrűs vegyületek stabilitásának szabálya), az N. SZ. KURNAKOV és az I. I. CSERNYAEV (a transz-befolyás törvényszerűségei) által megállapított törvényszerűségeket. Ezek lehetővé tették kívánt szerkezetű vegyületek irányított szintézisének végrehajtását.

Az előállított vegyületek és komplexképződési reakciók közül nagyon sok vált a technológiai folyamatok alapjaivá. Így például az urán és a plutónium a ritkaföldfém elemek szétválasztásánál, a nagytisztaságú szilícium, germánium, rénium stb. előállításánál alkalmazott extrakciós módszerek a vizes és nemvizes oldatokban végbemenő komplexképződésen alapulnak. Az ioncserélő gyanták alkalmazása is a komplexképződésen alapszik. Az analitikai kémiában az utóbbi évek során túlnyomórészt szerves komplex vegyületeket alkalmaznak.

A jelentős számú komplex-kémikus, és a munkák során szerzett sok tapasztalat nem csekély szerepet játszott a Szovjetunióban az atomenergiatermelés kémiai problémáinak gyors megoldásában.

Jelenleg a komplex vegyületek kémiájának központi problémája a komplex szerkezete és a kémiai kötés természete. I. I. CSERNYAEV iskolája, a koordinációs elmélet elveiből kiindulva eredményesen fejlesztette ki a tórium, az urán, a plutónium, a cirkónium és néhány más elem komplex vegyületeinek kémiáját. Különösen széles körűen és részletesen tanulmányozták az urán és az uranil-komplex vegyületeinek szerkezetét. Ezek a munkák elméleti és alkalmazott kémiai szempontból nagy jelentőségűek.

Így például a legutóbbi időben számos ritkaföldfém- és nehézfém üvegszerű és folyadék-matrixban végbemenő komplexképződésének vizsgálata területén végzett kutatások feltárták újtípusú kvantumgenerátorok létrehozásának lehetőségét.

Folytatódik a D. I. MENGYELEJEV-féle periódusos rendszer nyolcadik csoportjába tartozó fémvegyületek szerkezetének tanulmányozása. Új kobalt-, nikkel-, platina- és irídiumvegyületeket állítottak elő és tanulmányozták azok szerkezetét. Jelentős figyelmet szenteltek a molibdén és a volfrám komplex

vegyületeinek, valamint az izopoli- és heteropoli-vegyületek bővülő osztályának.

Az infravörös spektroszkópiának, a mágneses méréseknek, a poláros fény síkja eltérítésének, a röntgen szerkezetvizsgálatnak és egyebeknek az alkalmazása lehetővé tették, hogy mélyre hatoljunk sok komplex vegyület szerkezetének és kémiai kötésének megismerésében.

A kötések egymásrahatásának tanulmányozása, amelynek gyakori esete a transz-hatás, a Szovjetunióban és külföldön sok vegyész figyelmét felkeltette. A transz-hatás nemcsak a platina esetében volt meghatározható, hanem más elemeknél is; mint a ródium, a kobalt, a rénium stb. A ruténium vegyületein nemcsak a transz-, hanem a cisz-hatás is felfedezhető volt, amit elsőként A. A. Grinberg figyelt meg.

A szovjet munkák között jelentős helyet foglal el a komplex vegyületek reakciójának kinetikai vizsgálata, és ezek alapján a katalízis alkalmazása analitikai meghatározásoknál és szerves szintézisekhez. A palládium π-komplexének segítségével végzett katalitikus szintézis már gyakorlati alkalmazást nyert az acetaldehid és a vinilacetát etilénből történő ipari előállítása során.

Az oldatokban végbemenő komplexképződés nagy fejezete a komplex vegyületek kémiájának. I. V. Tananaev (Moszkva), A. K. Babko, K. B. Jacimirszkij (Kiev) és sokan mások munkájuk során nagyszámú vizes és nem-vizes oldatrendszert tanulmányoztak. Meg kell említeni, hogy jelentősek a szovjet vegyészeknek a biológiailag aktív vegyületek szintézise és tanulmányozása során végzett munkái.

A vas, a cink, a mangán és más elemek komplex vegyületeit, mint pl. a mikroelem-műtrágyákat a növényi betegségek, nevezetesen a gyümölcsfák klorózisa, gyérlombúsága ellen lehet alkalmazni. A komplex vasvegyületek oxidációs-redukciós tulajdonságainak tanulmányozása lehetővé teszi, hogy a szervezetek oxigéncseréjének folyamatát jobban megismerjük.

A közel jövőben várható, hogy gyors fejlődésnek indul az a kutatási ág, amelynek tárgya a komplexeknek mint katalizátoroknak a tanulmányozása, a koordinációs elképzelések biokémiai hasznosítása, a komplex vegyületek gyógyászati és mezőgazdasági hasznosítása, a komplex vegyületek és a szerves fémvegyületek kémiája közötti szorosabb kapcsolat létrehozása és a kémiai elemek anomális vegyérték-állapotának tanulmányozása.

4. A ritka elemek kémiája

Mindenekelőtt megjegyzendő, hogy a „ritka elemek" elnevezés kétségkívül nem szigorúan tudományos, és elsődlegesen azt jelenti, hogy a szóban forgó elem kevésbé elterjedt a természetben (ritka) vagy még kevéssé honosodott meg, még nem talált elég széles körű alkalmazásra. Ismeretes, hogy csupán 10 elem, mint az oxigén, a szilícium, az alumínium, a vas, a magnézium, a kal-

cium, a nátrium, a kálium, a hidrogén és a titán képezi a földkéreg 98,6%-át. A többi 78 elemre (ha nem számítjuk a mesterségesen előállított elemeket, amelyek a természetben gyakorlatilag nem találhatók) csak másfél százalék jut.

E 78 elem közül 40 olyan, amelyeket kis elterjedtségük ellenére sem nevezünk ritkáknak, mivel viszonylag jól tanulmányozottak és hozzáférhetők. Köztük megnevezhetők például az ezüst, a higany és a kadmium, amelyekből a földkéreg a százalék milliomodrészét tartalmazza. Ugyanakkor egyes elemeket, pl. a germániumot, a cirkóniumot, cériumot stb., amelyek mintegy százszor nagyobb mennyiségben fordulnak elő, a ritka elemekhez soroljuk. Elképzelhető, hogy az idők folyamán a ritka elemekről való ismeretünk növekedésének mértékében csökken azok skálája, némelyik közülük megszűnik „ritka" elem lenni. Nem túlságosan régen az antimón, a vanádium, a molibdén, a volfrám, a titán még ritkának számított, napjainkban azonban annyira tanulmányozottak és hozzáférhetők, hogy már nem tartoznak a ritka elemek csoportjába. A ritka elemekhez tartozik a lítium, rubídium, cérium, a berillium, az indium, a tallium, a gallium, a cirkónium, a hafnium, a germánium, a nióbium, a tantál, a szelén, a tellur, a rénium, a hélium, a neon, az argon, a kripton, a xenon, a radion, az aktínium, a protaktínium, valamint a ritka földfémek, a lantán, a lantanidák és az elemek periódusos rendszerében hozzájuk helyzetükben, tulajdonságaikban, az általuk képzett vegyületek jellegében és geokémiai jellemzőiben közelálló szkandium és ittrium is.

A ritkaföldfémeknek a részlegesen kiépült belső elektronhéjjal rendelkező átmeneti fémek csoportjához való tartozását nemcsak elemi fémes állapotban mutatott tulajdonságaik, hanem az általuk képzett vegyületek tulajdonságai is mutatják, mint pl. a nemfémes elemekkel — kénnel, bórral, szénnel, nitrogénnel, szilíciummal — képzett vegyületeik esetében. A ritkaföldfémek e vegyületeiben a kémiai kötések jellege széles körűen variálható, és ez biztosítja a fizikai és kémiai tulajdonságok módosításának megfelelő lehetőségét és az új technika különböző területei, különösen a magas hőmérsékletű technika számára előre meghatározott — elektro-fizikai, mágneses, optikai, mechanikai, termikus — tulajdonságokkal rendelkező vegyületek előállítását. Ezek a lehetőségek még távolról sem eléggé tanulmányozottak, ezért érthető a ritka elemek irányában megnyilvánuló növekvő érdeklődés, amely azonban nemcsak akadémikus jellegű. Már sok esetben bebizonyosodott ez anyagok nagy hasznossága és még viszonylagos drágaságuk sem lehet akadálya alkalmazásuknak.

A ritka elemek közül számosan nagymértékben hőállók. Így például a hafnium, a nióbium, a tantál, a rénium 2000, sőt 3000 C° felett olvad. Oxidjaik igen tűzállóak, némelyikük karbidjának olvadáspontja 4000 C° felett van. Ma a legnagyobb tűzállósággal a titán- és a hafnium-karbid kopolimerje rendelkezik: 4215 C°-on olvad. Emellett sok ritka elem és azok vegyületei kémiailag közömbösek, ami különösen növeli értéküket sok, nagy igénybevétellel működő korszerű berendezésben. Sokat lehetne beszélni a ritkaföldfémeket

tartalmazó kerámiai tűzálló anyagokról, a nióbiummal, a tantállal, a réniummal és más ritka elemmel készült hő- és korrózióálló speciális ötvözetekről. Sok ritka elem, köztük a ritkaföldfémek már alkalmazást nyertek, mint ötvöző adalékok a speciális acélok gyártásánál, mert javítják azok mechanikai és termikus tulajdonságait. Emellett a ritkaföldfémek alkalmazásának fontos területévé vált az elektronika is.

Viszonylag jobban ismertek a ritkaföldfémek oxidjai és szulfidjai, viszonylag kevésbé a szelenidek, telluridok és a foszfidok. Mindemellett e vegyületek elektrofizikai, termoelektromos, mágneses, optikai és lumineszcenciás tulajdonságainak sokfélesége kétségtelen.

Legfontosabbak a magas hőmérsékleten működő félvezetők, itt sokat ígérnek a ritkaföldfémek.

Különös jelentősége van azoknak a kutatásoknak, amelyek a ritka és átmeneti elemek karbidjai, nitridjei, szilicidjei, boridjai, foszfidjai, oxisavval alkotott sóik (borátok, foszfátok, aluminátok, titanátok, cirkonátok stb.), a ferrit típusú stb. vegyületek szintézisére és az elektronszerkezetek és fizikai-kémiai tulajdonságok tanulmányozására vonatkoznak. E területen a tűzálló- és burkoló-anyagok előállításával kapcsolatban végzett munka jelentőségét nem lehet eléggé értékelni. Különösen aktuális az elvileg új irányt adó, elméleti vizsgálatok fejlesztése.

Ma nemcsak az egyik vagy a másik ritka elem gyakorlati jelentőségét szükséges kiemelni, hanem meg kell jegyezni, hogy a ritka elemek kémiájának kutatása összességében széles körben folyik, s ez a korszerű szervetlen kémia elválaszthatatlan részévé vált.

Amíg ezelőtt a ritka elemek kémiájával kapcsolatos kutatások során azokat a törvényszerűségeket alkalmazták, és ama tulajdonságokat vizsgálták, amelyeket a nem ritka elemeken tanulmányoztak, addig ma a fordított jelenség figyelhető meg.

Példaként szolgálhat a szilícium félvezető tulajdonságainak alkalmazása, amihez a D. I. MENGYELEJEV nagy jelentőségű előrejelzése alapján 1886-ban felfedezett germánium félvezető tulajdonságainak tanulmányozása vezetett el.

Így nem nehéz megérteni, hogy napjainkban miért dolgozik a ritka elemek kémiájának területén a laboratóriumok és az intézetek sokasága. Ez világossá válik a rendszeresen megjelenő tudományos irodalomból, amely a ritka elemek kémiájának új adataival, tulajdonságaik tanulmányozásával és a felhasználásukkal kapcsolatos közlésekkel van telítve.

A tudomány nagy eredményeként könyvelhető el a ritka elemek ipari előállításának megvalósítása. Mivel azonban ezek drágák, az időszerű műszaki tudományos feladatok egyike új, gazdaságos módszerek kidolgozása a ritka elemeknek a nyersanyagból történő kinyerésére. Ennek során különös jelentőségre tesz szert a nyersanyag komplex feldolgozása, ahol a ritka elemek koncentrálódhatnak az alapvető termékek gyártási folyamatában. Ez nem egy-

szerű feladat, ha számításba vesszük, hogy a kiindulási nyersanyag általában kis mennyiségben tartalmazza a ritka (különösen az úgynevezett szórt állapotban levő) elemeket. Megjegyzendő, hogy egyes ritka elemek alkalmazási területének felkutatása még mindig speciális feladat marad.

Nem kevésbé fontosnak tűnik a ritka elemek (azok izotópjainak) nagytisztaságú állapotban történő kinyerésére szolgáló gazdaságos módszerek kidolgozása. Ez a kérdés vonatkozik valamennyi elemre, de talán különösen élesen jelentkezik a ritka elemek vonatkozásában. Nagytisztaságú ritka elemek és azok vegyületei nélkül nincs fejlődés.

Bár a ritka elemeket a múltban talán csak a periódusos rendszer sajátságos jellegének tekintették, most fokozatosan belépnek életünkbe, amely nélkülük hamarosan ugyanolyan nehezen lesz elképzelhető, mint pl. a vas és a konyhasó nélkül.

5. A radiokémia

Az aktív anyagok kémiája a szervetlen kémia nagy fejezeteinek egyike volt és marad. V. G. HLOPINnak és iskolájának alapvető kutatásai a radioaktív anyagok oldatokból történő együttes kristályosítása és adszorpciója során érvényesülő fizikai-kémiai törvényszerűségekre vonatkozóan világraszóló dicsőséget szerzett a szovjet tudománynak.

Nagy eredmények vannak az urán, a plutónium, neptúnium, az amerícium komplex vegyületeinek szintézisében, a hasadó elemek leválasztására szolgáló módszerek kidolgozásában. Igen nagy siker volt a periódusos rendszer végén levő új, radioaktív elemek előállítása és egyes tulajdonságaiknak tanulmányozása, a G. N. FLEROV és munkatársai által előállított 104. elem, a kurcsatovium.

Az új radioaktív elemek előállítása és azonosítása, az anyag állapotának tanulmányozása ultrahígítású oldatokban és együttes lecsapásuk, a radioaktív elemek kromatográfiás és extrakciós elválasztási folyamatainak mechanizmusa, a radioaktív elemek szintézise abból a célból, hogy alkalmazási területet keressünk a számukra, képezik az e területen végzett munkák alapvető irányait.

6. A könnyű elemek kémiája

A periódusos rendszer első három periódusának elemei igen nagy eltérést mutatnak mind tulajdonságaikat, mind az általuk képzett vegyületek jellegét illetően. Ezeknek az elemeknek az a sajátossága, hogy képesek tartós kovalens kötések létrehozására, alapja lehet értékes, az új technikában történő felhasználásra érdemes tulajdonságokkal rendelkező vegyületek szintézisének.

Az I—III. csoport könnyű elemei — mint pl. a hidrogén, a lítium, a berillium, a bór, a magnézium, az alumínium — ama nagy energiatartalmú anya-

gok szintézisének alapjául szolgálnak, amelyek rakéta-hajtóanyag komponenseként válhatnak érdekessé.

Itt központi helyet foglalnak el a hidrogén vegyületei, a hidridek, elsősorban a bór-hidridek és az alumínium-hidridek.

Az utóbbi két évtizedben a könnyűfém-hidridek kémiájának legjelentősebb eredményeként az alumínium-hidrid, a lítium-hidrid és nagyszámú származéka szintézisét kell tekinteni. Ez az anyag a legszélesebb körű alkalmazást nyerte a szerves és szervetlen kémiában, és előállítása ipari méretekben folyik sok országban, így a mi országunkban is.

Az utóbbi időben a komplex alumínium-hidridek új osztályát fedezték fel, a hexahidro-aluminátokat.

A hidridek kémiájának legközelebbi feladata nem-szolvatált kristályos alumínium- és berillium-hidridek előállítása. Ebben az irányban sok országban folynak kutatások.

A szervetlen kémia utolsó évtizedben elért eredményeinek egyike a diperoxidok és az alkálifémek (nátrium, kálium, rubídium és cézium) ózonidjainak előállítása. Szovjet szerzők e téren végzett munkái pozitív hatást gyakoroltak a külföldön folyó hasonló kutatásokra is.

A legnagyobb elektronegativitású elemek, a fluor, oxigén, klór, nitrogén — nagy érdeklődésre tartanak számot az erélyes oxidálószerek és más nagy energiatartalmú anyagok előállítása szempontjából. Nagyon érdekes olyan vegyületcsoportok kémiája, mint a haloid-fluoridok és a dioxigénvegyületek. Ezeknek az elemeknek a kémiája szorosan kapcsolódik a szervetlen polimerek kémiájához is, ahol a nitrogén, az oxigén és a bór alkalmazásra kerül mint hídképző atom a heterolláncban.

A modern technika fejlődése nagy érdeklődést ébresztett az olyan vegyületek iránt, amelyekben nitrogén—fluor kötések vannak. Napjainkban számos ilyen vegyület ismert. Azonkívül, az utóbbi években igen nagy mennyiségű olyan gáznemű szerves és szervetlen anyagot állítottak elő, amely difluoramincsoportokat tartalmaz. Próbálkozások folynak abban az irányban, hogy olyan ionos szerkezetű anyagot nyerjenek, amelyben az egyik ion a nitrogén fluoridja. Ebben az irányban már meghatározott eredmények születtek. A halogénfluoridok kémiájának fejlesztése részben ugyanazokkal a feladatokkal áll kapcsolatban, mint a nitrogén-fluoridok szintézise. Nálunk ezekkel a munkákkal széles körben foglalkoznak a Tudományos Akadémia Általános és Szervetlen Kémiai Intézetében.* A klór-trifluorid kémiai tulajdonságainak tanulmányozása azt mutatta, hogy az nemcsak fluorozó ágens lehet. Sikerült előállítani a kálium-, rubídium- és cézium- ClF_4-anionnal rendelkező tetrafluorátjait, amelyek stabilis kristályos vegyületek és 100—200 C° hőmérsékleten bomlás nélkül olvadnak meg. E területen legfontosabb eredményként tekintendő a klór-pentafluorid (ClF_5) előállítása.

* Insztitut Obscsej i Neorganicseszkoj Himii Akademii Nauk Sz. Sz. Sz. R.

Az utóbbi 10 évben számos elvileg fontos munkát végeztek a klór nagyobb oxigéntartalmú vegyületeinek kémiájával kapcsolatban, így — oxisav-anhidridek, a klórsav és a perklorátok — területén. Egyszerű módszereket dolgoztak ki e vegyületek előállítására, előállították a klórsav fluoranhidridjét és amidját. Tanulmányozták a klórsavat mint új, nagy polaritású szervetlen oldószert és mint reakció-közeget szintézisek számára. Vízmentes klórsavas közegben egész sor olyan szintézist hajtottak végre, amely más oldószerben nem volt megvalósítható. Így előállították néhány komplex kation — nitril, nitrozil, nitro-guanidin, guanidin stb. — perklorátját.

A szervetlen kémiában az utóbbi évek során elért legnagyobb eredmények kapcsolatban vannak a fluorkémia területén folytatott más kutatások intenzív fejlesztésével is. Az utóbbi két évtized alatt nagy számban állítottak elő, és tanulmányozták az átmeneti és nehézfémek egyszerű és komplex fluoridjait, köztük a platinacsoport fémeiét is. Különösen érdekesek azonban a legelektronegatívabb elemek — oxigén, nitrogén, klór — fluorvegyületei, amelyeket eddig egyáltalán nem tanulmányoztak.

Az utóbbi években, az elsősorban ismert oxigén-difluorid (OF_2) mellett, az oxigén más fluoridjait is előállították, egészen az O_6F_2-ig bezárólag.

Az oxigén-fluoridok szintéziséhez történő felhasználásának egyik legjelentősebb eredménye volt az úgynevezett dioxigenil-vegyületek előállítása. Az O_2^+-kation, mint kristályszerkezeti egység létezését először 1961-ben az O_2PtF_6 példáján állapították meg. Az ezt követő években újabb dioxigenil-vegyületeket állítottak elő az O_2F_2-nek Lewis-savakkal (SbF_5, AsF_5, PF_5 és BF_3) történő reagáltatása útján. Valamennyi jelenleg ismert dioxigenil-vegyület szilárd anyag, némelyikük 100 C° felett is stabilis, mások alacsony hőmérsékleten bomlanak. Egyelőre sikerült az O_2^+-kationt kristályrácsba vinni a polifluor-anionokkal, nincs kizárva azonban annak a lehetősége, hogy a jövőben az O_2^+ oxigénsavakkal alkotott sóit állítsák elő.

7. *A nemesgázok kémiája*

A szervetlen kémia nagy jelentőségű eredménye, hogy az utóbbi években előállították a nemesgázok vegyületeit. A nemesgázok közömbösségét logikusan szerkezeti felépítésük alapján magyarázták: külső elektronpályájuk teljesen feltöltött, és ez lehetetlenné teszi számukra a más elemekkel való reagálást. Ez a bizonyos mértékben egyszerűsített kép annyira meggyőzően hatott, hogy a nemesgázok inaktivitásának mítosza csaknem fél évszázadon át uralkodott. Igaz, egyes elméleti kémikusok kifejezték feltételezésüket arról, hogy fennáll a lehetősége annak, hogy a nemesgázok is alkossanak vegyületeket. Így például L. PAULING 1933-ban elméleti megfontolások alapján arra a következtetésre jutott, hogy egyes nemesgázok a fluorral, mint szuperaktív elemmel alkothatnak kémiai vegyületeket. Egyes kémikusoknak e vegyületek előállítására irá-

nyuló próbálkozásai azonban nem jártak eredménnyel. A negatív eredmények oka valószínűleg az volt, hogy abban az időben alacsony fokon állt a kísérleti technika, de feltehetően a legfőbb ok az volt, hogy a vegyésztudósok nem tudtak megszabadulni azoktól az elképzelésektől, amelyek megmásíthatatlannak tűntek. 1962-ig valamennyi kémiai tankönyv azt bizonyította, hogy a nemesgázok kémiailag inaktívak, de 1962 júliusában megjelent az első közlemény, amely hírül adta, hogy a platina-hexafluorid reagált a xenonnal, stabilis kémiai vegyületet képezve.

Ezután előállítottak XeF_4, XeF_2 és XeF_6 vegyületeket. Az utóbbi öt év alatt a nemesgázok kémiájával foglalkozó munkák százai jelentek meg. Szintetizálták a kripton és a radon fluoridját, a xenon oxidját és oxi-fluoridját, valamint más vegyületeket.

A nemesgázok kémiája új lehetőségeket tár fel a tudomány előtt mind elméleti, mind gyakorlati vonatkozásban. Ami a vegyületek gyakorlati alkalmazását illeti, egyelőre korai lenne erről beszélni, de kétségtelen, hogy az emberi találékonyság megtalálja alkalmazásukra a lehetőséget.

A Szovjetunióban is rövid idő alatt jelentős fejlődésen ment át a nemesgázok kémiája. Olyan vegyületek, mint a xenon-fluorid, a bárium-perxenát és mások kereskedelmi forgalomban vannak és reagensekként sok laboratóriumban alkalmazást nyernek.

8. A szervetlen polimerek kémiája

Az utóbbi években egyre nagyobb érdeklődés nyilvánul meg az óriásmolekulájú szervetlen vegyületek iránt, annak következtében, hogy köztük számos olyan rendszer van, amely nagyfokú termikus, mechanikai és kémiai stabilitással, nagy energiatartalommal, elektromos szigetelőképességgel, félvezető és egyéb fontos tulajdonsággal rendelkezik.

A szervetlen polimerek kémiájának jelen fázisában leginkább az új rendszerek szintézisére irányuló kutatások vannak előtérben, minthogy ez úton a fizikai és kémiai tulajdonságok új komplexumával rendelkező anyagok létrehozása válik lehetségessé.

Széles körűen fejlődött a polifoszfátok kémiája, hiszen e vegyületekben szerencsésen egyesül a termostabilitás (2000 C°-ig) és a polimerizációs képesség, ez pedig lehetővé teszi hőálló kötőanyagként, ioncserélőként, bevonat-, ill. ragasztóként és a kvantum elektronika számára szükséges anyagként stb. való felhasználásukat.

A savanyú foszfát alapú ragasztók és bevonóanyagok alacsony hőmérsékletű technológiával történő előállítása fontos nemcsak különböző kerámia fajták, de számos fém és ötvözet vonatkozásában is, mert ezeknél szükség van a melegítés során fellépő oxidációval vagy korrózióval szembeni védelemre. Elegendő talán, ha olyan fémekre utalunk, mint a molibdén, a volfrám, a nió-

bium, a tantál, a cirkónium, a hafnium, a rénium, a ritkaföldfémek és ezek alapján készült ötvözetek, amelyek felülete védelmet igényel a külső környezet hatásával szemben. Különböző alkalmazást nyernek számos területen a foszfátüvegek, amelyek ellenállóak a fluor-hidrogénnel szemben, átengedik az ultraibolya sugarakat és más hasznos tulajdonsággal is rendelkeznek. Széles körben alkalmazzák a foszfátokat mint reakciós közeget az egykristályok növesztésénél, egyes fémek elektrolitikus előállításánál, extrakciós közegként, sómázként, különböző fémek nyomás alatti megmunkálásánál, dielektrikumként, ferroelektromos és piezoelektromos anyagként. A fémek piro-, meta- és poli-foszforsavval alkotott sóit mint szervetlen ioncserélőket alkalmazzák.

Kialakult és eredményesen fejlődik a nagymolekulájú szerves szilíciumvegyületek kémiája, amely jelenleg a polimerkémia önálló fejezetévé nőtte ki magát.

Széles körű kutatómunka folyik a B—P, az Al—O, B—N, B—C, M—O M—N (ahol M a periódusos rendszer IV—VI. csoportjának amfoter fémeit jelenti) kötésen alapuló nagymolekulájú szervetlen vegyületek szintézisére szolgáló módszerek kidolgozása és tulajdonságaik tanulmányozása terén. A foszfonitril- és karboránszármazékok számos értékes tulajdonsággal rendelkező anyagok.

Az utóbbi években fejlődésnek indult a koordinációs szervetlen polimerek kémiája is. A szintetizált polimer fém-foszfinátok, acetil-acetonátok, ftalocianinok, ferrocének, alkoxidok stb. érdekes tulajdonságai a polimerkémia e területén folyó kutatások távlati lehetőségeire utalnak.

A szervetlen polimerek kémiájában az elméleti problémák sokrétűsége és bonyolultsága nagyobb, mint ami a szerves polimerek kémiájában ismert, hiszen ott az alapot a telített négyvegyértékű szénatom jelenti, s ez leszűkíti a lehetséges vegyértékkötések és kombinációik számát. Ez már önmagában elősegíti a szénláncos lineáris szerkezet kialakítását. A heteroláncos szervetlen polimerrendszerek a szerkezeti típusok sokrétűségével tűnnek ki, s ez az elemek vegyértékétől függ. Sok esetben többszörös kötések és térhálós szerkezetek jönnek létre. Ellentétben a szerves makromolekulákkal, ahol a háromdimenziójú térszerkezet gyakran eléggé rendezetlen jellegű, a szervetlen makromolekulák nagyfokú szabályozottsággal rendelkező háromdimenziós stabilis kristályok formájában fordulnak elő, ami lehetővé teszi, hogy belőlük értékes elektrofizikai és optikai tulajdonságokkal rendelkező anyagok készüljenek.

A szervetlen polimerek többségében előforduló többszörös kötések jelenléte nem feltétlenül kell hogy kizárja a viszkózus és elasztikus tulajdonságokat. Emellett a sziloxán és a foszfonitril alapú elasztomerek példája is azt mutatja, hogy a szervetlen rendszerek elasztikusságának problémája sokkal bonyolultabb és valószínűleg másként közelíthető meg, mint ezt a szerves elasztomerek esetében teszik.

Annak következtében, hogy a szervetlen polimerek láncain belül szekunder kölcsönhatások is lehetségesek, elterjedt a ciklizáció: a monomerek négy-,

hat- és nyolctagú gyűrűképzésre törekszenek és ennek következménye a hosszú láncok depolimerizációs hajlama magas hőmérsékleten. A makromolekulák termikus ciklizációja miatt felmerülő nehézségek megoldását a kötéstípusok helyes kiválasztása, a láncok keresztirányú összekötése, és térbeli faktorok alkalmazása kell hogy elősegítse.

A szervetlen polimerek kémiájának fontos problémája, hogy sok szervetlen rendszer a láncok heteroatomos természete és a kötések ebből eredő polaritása miatt érzékeny a hidrolízisre. Ez sok esetben gátolja széles körű gyakorlati alkalmazásukat. Úgy tűnik, hogy ezt a nehézséget egyrészt azáltal lehet megoldani, hogy csökkentik a kémiai kötések polaritását (datív kötések képzésével stb.); másrészt más szervetlen polimerek segítségével történő módosítás útján. Hasznosnak bizonyulhat olyan nagytérfogatú, mintegy „keretező" szubsztituensek alkalmazása, amelyek a fő polimerláncot árnyékolják a hidrolizáló ágensekkel szemben.

A szervetlen makromolekuláris vegyületek kémiája — mint a polimerkémia önálló ága — fejlődésének, kiépülésének még csak kezdetén van, így a szervetlen polimerek nagyobb mértékű gyakorlati alkalmazása jelentős mértékben függ attól, hogy a szervetlen kémia, a termodinamika és reakciókinetika eredményeit e területen fokozottabb mértékben alkalmazzák és a különböző korszerű szintézismódszereket, valamint a kutatás legújabb fizikai módszereit széles körűen adaptálják. E célt segíti elő az is, hogy az utóbbi években a Szovjetunióban és más országokban a szervetlen polimereket ismertető számos monográfia jelent meg.

9. A szilikátok és alumino-szilikátok kémiája

A szilikátok, alumino-szilikátok és más, hozzájuk szerkezetileg közelálló, nehezen olvadó (hőálló) oxidok kémiája területén a heterogén egyensúlyok tanulmányozása folyik, ezen belül különösen gazdag eredményekről számolhatunk be a nagy és igen nagy nyomások tartományában folytatott kristálykémiai tanulmányok, a szintézis- és szerkezetvizsgálat, a molekulaszűrő tulajdonságokkal rendelkező szilikát adszorbensek és zeolitok, az elektromágneses rezgések különböző tartományaiban működő kvantumgenerátorok létrehozására szolgáló monokristályok és üvegek, új szilikát építőanyagok gyártási módszereinek kidolgozása területén. Fontos problémaként jelentkezik a szintetikus azbeszt, csillám típusú új szálas és lemezes szerkezetű, javított tartósági jellemzőkkel rendelkező ásványi polimerek létrehozása. E probléma megoldásában a szovjet vegyészek lényeges sikereket értek el.

10. A vegyületek szintézisének metodikája

Új kémiai vegyületek szintézise és azoknak a megfelelő formában történő kinyerése (monokristály, film, por stb.) új szintézismódszerek kidolgozá-

sát és a régiek korszerűsítését követelte meg. Az új szintézismódszerek kidolgozása lett a korszerű szervetlen kémia legfontosabb irányainak egyike. Termékenyen fejlődnek olyan módszerek, mint a nagynyomáson, alacsony és magas hőmérsékleten, a nemvizes közegben végzett szintézisek — szerves és szervetlen —, cseppfolyósított gázok alkalmazása, elektromos kisülésben végzett szintézisek, nagy vákuum és semleges atmoszféra alkalmazása, amely kizárja a légkör befolyását stb.

Eredménnyel jártak azok a vizsgálatok, amelyek a szervetlen vegyületeknek robbanás által létrehozott rendkívül nagy impulzusszerű nyomásokon, alacsony hőmérsékletű plazmában és besugárzás hatására történő szintézisével kapcsolatban folytak. Széles körben folynak a hagyományos kutatások komplex vegyületek szintézisére vizes oldatban.

Egykristályoknak növesztését vizes oldatokból és gázfázisból előállításukat hidrotermális szintézissel, az olvadékból történő kristályhúzást, az elektrokristályosítást, valamint más módszereket eredményesen alkalmaznak új, műszaki szempontból fontos termékek előállítására. A szintetizált anyagok finomtisztítására széles körű alkalmazást nyertek a szorpciós módszerek, a rektifikálás, a molekuláris desztilláció, az extrakció, az ioncsere, a preparatív kromatográfia, a frakcionált kristályosítás, a zónaolvasztás stb. Ezzel kapcsolatban nagy fejlődésnek indult az e folyamatok megvalósításához szükséges típus- és speciális berendezések tömeggyártása. Nagy lehetőségek tárultak fel jobb tulajdonságokkal, ill. paraméterekkel rendelkező vegyületek, kristályok és vékonyrétegek transzportreakciók útján történő előállítása terén.

11. A szervetlen kémia és a kristálykémia elméleti problémái

A szervetlen kémia fejlődésére — különösen az utóbbi 10—15 évben az jellemző, hogy a molekulák és a kristályok szerkezetének felderítésében, valamint a korszerű szerkezeti elméletben a fizikai módszerek széles teret hódítanak. A Szovjetunióban ez a folyamat igen gyors ütemben játszódik le. Rövid idő alatt nagyszámú olyan laboratóriumot hoztak létre, amely a diffrakciós mérések, a spektrális módszerek — főként az infravörös spektroszkópia —, mágneses módszerek, mint a mágneses szuszceptibilitás mérése, az elektron paramágneses rezonancia, a mágneses magrezonancia stb. felhasználásával végeznek szerkezetkutatást. Párhuzamosan fejlődött a szervetlen vegyületek kvantumkémiája.

Minden évben növekszik a szervetlen kémiában a kristálykémiai kutatások, mindenekelőtt a diffrakciós (röntgen, elektronografikus és neutronografikus) kristályszerkezet-meghatározás szerepe.

A technikában felhasználásra kerülő, optimális elektromos, mágneses vagy mechanikai tulajdonságokkal rendelkező szilárd anyagok a legtöbb esetben szervetlen vegyületek kristályai. Elegendő megemlíteni az elektro- és

rádiótechnikában alkalmazott ferriteket, a félvezető tulajdonságú vegyületeket, a kvarcot, sok szilikát, foszfát és más szervetlen vegyület piezoelektromos tulajdonságát, a perovszkit szerkezetű oxidokat, amely vegyületek ferroelektromos tulajdonságúak stb. E vegyületek mindegyikében a szerkezet egyik vagy másik típusa a vizsgálat tárgyát képező anyag tulajdonságaiban megfelelő változásokhoz vezet. Ilyen körülmények között a kristályok szerkezetének ismerete gyakran kiindulási pont a kémiai szerkezet, a kémiai átalakulás jellegének felderítésére, a fizikai-kémiai és a fizikai tulajdonságok helyes értelmezésére, ugyanakkor a kristálykémiai adatoknak gyakran döntő szerepe van azok között a szerkezeti adatok között, amelyek más fizikai-kémiai vizsgálatok összességéből adódnak (infravörös, spektroszkópia, geometriai vizsgálati módszer stb.).

N. V. Belov akadémikusnak a szilikátok kristálykémiája területén végzett munkái fordulatot jelentettek a szilikátok szerkezetének megítélésében. Ő ugyanis bebizonyította, hogy nem annyira a szilícium—oxigén tetraéderek összekapcsolási módja, mint inkább a kationok méretei játszanak meghatározó szerepet, amelyek „körülfonódnak" áttört és hajlékony szilícium—oxigén „erdővel".

Széles körű szerkezetkutatás folyik az intermetallikus vegyületek szerkezetkutatásával kapcsolatban.

A korszerű szervetlen kémia alapjában véve nem más, mint különböző elemek koordinációs vegyületeinek kémiája, amelyekre jellemző a vegyértékállapot sokfélesége és az összetételtől függően a kötések mennyisége, típusa és kölcsönös helyzete.

Az utóbbi évek során végzett szerkezetkutatások jelentősen kiszélesítették a különböző fémek komplex ionjainak térszerkezetéről alkotott elképzeléseinket. Részben megmutatkozott a kevésbé szokványos poliéderek (koordinációs szám: öt és hét) nagymértékű elterjedtsége az átmeneti fémek között. Sok vegyületnél polimer szerkezet volt megfigyelhető mind a hídatomok és atomcsoportok (halogének, oxigén, vízmolekula, hidrazin stb.), mind a fém—fém kötések (például az egy- és kétvegyértékű ródium komplex acetátjai és a kétvegyértékű rénium halogenidjei) következtében. A szerkezetkutatások más fizikai-kémiai kutatások eredményeivel együttesen lehetővé tették néhány új kémiai kötéstípus (policentrikus kötés az átmeneti fémvegyületekben, többszörös kötések és különösen fém—fém kötések) tisztázását és jellemzését.

Sok értékes szerkezeti információt nyújtott a koordinációs vegyületek infravörös spektrumainak tanulmányozása, ami lehetővé tette különböző vegyületekben a központi atom és a ligandumok koordinációs típusának meghatározását, egyes csoportok, mint például az uranilcsoport szerkezeti sajátosságának meghatározását. Jelentősen fejlődött a lantanidák és aktinidák elektronspektrumainak tanulmányozása, aminek nagy jelentősége van a kvantumelektronika területén folyó munkákkal kapcsolatban. Eléggé hosszú időszakon

keresztül fejlődött a Szovjetunióban a szervetlen vegyületek magnetokémiája. Ezek a kutatások sok esetben szolgáltak a komplex vegyületek kovalens kötéseivel kapcsolatos elképzelések alapjául. Az E. K. ZAVOSZKIJ által 1944-ben a Szovjetunióban felfedezett elektron paramágneses rezonancia a mágneses tulajdonságok területén végzett kutatások jelentős kiterjesztéséhez vezetett.

Megalkották a komplexképződés tanulmányozásának módszerét, a proton-relaxáció alapján, paramágneses atomok jelenlétében. A mágneses magrezonancia tanulmányozása lehetővé tette, hogy a komplexek egész sorának meghatározzák a szerkezetét a proton-rezonancia-spektrum alapján, hogy tanulmányozzák az átmeneti és nem-átmeneti elemek fluoridjaiban a fluorral való kötések jellegét.

II. Új szervetlen anyagok

A szervetlen anyagok két csoportra oszthatók: *a)* szerkezeti anyagokra — itt alapvető tulajdonságnak a súlyegységre vonatkoztatott szilárdságot vagy a súlyegységre vonatkoztatott keménységet tekintik; és *b)* különleges fizikai vagy kémiai tulajdonságú anyagokra — itt alapvető tulajdonságként egyes fizikai vagy kémiai tulajdonságok kerülnek előtérbe (hővezetőképesség, dielektromos tulajdonságok, lineáris tágulási együttható, korrózióállóság stb.).

Ez a felosztás kétségkívül relatív, minthogy sok anyaggal szemben nagy követelményt támasztanak mind mechanikai, mind fizikai-kémiai tulajdonságukat illetően. Azonkívül ez az osztályozás nem foglal magában sok más rendeltetésű szervetlen anyagot, mint a műtrágyákat, sókat, lúgokat, ásványi festékeket és pigmenteket, szilárd fűtőanyagokat, oxidálószereket stb., amelyeket itt nem tárgyalunk.

A tudomány és a technika fejlődése kapcsolatban van az új anyagok feltárása területén elért eredményekkel, de sokszor az új technika sok területén az anyagok tulajdonságának eddig elért színvonala, a további fejlődés lehetőségét megszabó, korlátozó tényező.

A legfontosabb probléma, az anyagismeret területén a tudósok fő feladata az, hogy biztosítsák az anyagok extrém paraméterek esetén való alkalmasságát is, mert a technika az anyagokkal szemben gyakran különösen nagy követelményeket támaszt. Példaként megemlíthetők az extrém paraméterek energetikája, az atom-, az elektron- és a reaktortechnika, valamint a vegyipari gépgyártás, amelyek a termikus stabilitás, a termofizikai és az elektrofizikai jellemzők vonatkozásában igényelnek javított tulajdonság-komplexumú új anyagokat.

Ma nagy szükség van olyan szerkezeti anyagokra, amelyek megőrzik szilárdságukat 2000, sőt 3000 C° feletti hőmérsékleten, és nem válnak rideggé az abszolút nullához közeli hőmérsékleten sem, nem mennek tönkre rezgések és nagy gyorsulások hatására, nem változtatják szerkezetüket és tulajdonságaikat tartós használat esetén sem.

A világűr meghódítása olyan anyagokat igényel, amelyek teljes biztonsággal üzemelnek nagy vákuumban, igen alacsony hőmérsékleten, a nap- és a kozmikus sugárzás hatásának kitéve és meteorit-veszély esetén is.

A korszerű technika szerkezeti anyagai között kiemelkedő helyet foglalnak el a fémek és az ötvözetek. E technikában jelenleg néhány ezer ötvözetet alkalmaznak; ezek több mint 40 kémiai elemet tartalmaznak, különböző összetételben.

A fémek kölcsönös oldódása egymásban és képességük nagyszámú különböző típusú vegyület képzésére előnyös helyzetet teremt nagyszámú ötvözet létrehozásához, amelyek különböző szerkezetükkel és az előnyös tulajdonságok legkülönbözőbb kombinációjával tűnnek ki.

Az értékes és legfontosabb elemek közé sorolhatjuk a korszerű technika fő anyagát, valamennyi acélfajta alapját — a vasat; az úgynevezett könnyű ötvözetek fő komponenseit — az alumíniumot és magnéziumot, a mangánt, a krómot, a nikkelt, a kobaltot és több más ötvöző elemet, amelyet speciális acélok gyártásánál alkalmaznak; a rezet, az ólmot, a cinket, az ónt, a kadmiumot, az antimont, amelyeknek számos, egymástól eltérő műszaki alkalmazásuk van; a vanádiumot, a volfrámot, a molibdént, amelyek a vágóeszközök készítéséhez szükséges kemény ötvözetek alapját képezik; a nemesfémeket, az ezüst, az arany, a platina, a ruténium, a ródium, a palládium, az ozmium és az iridium, amelyek ipari felhasználása szüntelenül növekszik.

A második világháború után fejlődött ki a titánnak és ötvözeteinek mint új szerkezeti anyagoknak a gyártása, továbbá az uráné, a tóriumé, a cirkóniumé, a molibdéné, a nióbiumé, a tantálé, a berilliumé, a germániumé és más ritka fémeké, amelyek az atom-, a repüléstechnikában és az elektronikában szükségesek.

A repülőgépek és rakétaberendezések olyan anyagokat igényelnek, amelyekben a szilárdság—fajsúly arány a legnagyobb (különösen magas hőmérsékleten). A magnézium- és az alumíniumötvözetek tökéletesítésével kapcsolatban végzett — már klasszikus — eredményeket ma titánötvözetek alkalmazásával kapcsolatban végzett munkák egészítik ki, de fontos tudományos feladatként jelentkezik a berilliumnak és ötvözeteinek kutatása, mechanikai tulajdonságaik kis fajsúly mellett is előnyös jellemzői következtében.

A repüléstechnika nagy hőállósági igényeinek hatására a hagyományos hőálló acélok és nikkelötvözetek terén elért eredményeket szükséges volt kiegészíteni a króm, a nióbium, a tantál, a molibdén, a volfrám, a rénium, valamint ritkaföldfémek felhasználásával készített ötvözetek vizsgálatával és anyagokkal kapcsolatos alapkutatással.

Ezek az anyagok, amelyek igen érzékenyek már csekély mennyiségű oxigén, nitrogén, szén stb. szennyezésre, gázokkal és cseppfolyós fémközegekkel szemben nem eléggé korrózióállóak, alkalmazásuk szempontjából bonyolult tudományos-műszaki problémát jelentenek.

A szerkezeti anyagoknak védelme környezetük káros hatásaival szemben előtérbe helyezi olyan hőálló védőanyagok alkalmazását, amelyek különböző környezetben korróziótól védő hatást fejtenek ki. Ezek egyes anyagokkal, de leggyakrabban a fémekkel való összeférhetőségük tekintetében kiváló szinten állnak.

Itt nagy szerepük van a „cermet"-eknek (a fémek, valamint oxidok, karbidok, nitridek stb. porkompozíciói). Nemesak az új fedőanyagok felkutatása, hanem új felhordási módszerek kialakítása is komoly feladat (például hőálló fedőanyagok felvitele plazmasugárral és más módszerrel).

Ha fémporokat és oxidokat — például a fém-alumíniumot alumíniumoxiddal — zsugorítunk, az anyag tulajdonsága változtatható, és mindenekelőtt szilárdsága növelhető. Különösen sokat ígérők a fém- és nemfém-szálakkal erősített szerkezeti anyagkompozíciók.

A korszerű technika szempontjából is nagy jelentősége van a szervetlen építőanyagoknak, a cementeknek és más szilikátoknak. Nehéz volna megnevezni olyan anyagot, amely univerzálisabban szolgálja az embert, mint az üveg. Feltételezhetnénk, hogy ennek a több ezer éve ismert anyagnak valamennyi lehetséges tulajdonsága ismert. A korszerű tudomány azonban az üvegnek egyre újabb és újabb tulajdonságait és alkalmazási lehetőségeit tárja fel.

Ma már megtanultuk, miként lehet az üveg szilárdságát öt—tíz, sőt ötvenszeresére növelni s az üveget hajlékony anyaggá alakítani.

A legutóbbi évek munkái teljesen új üvegkristály anyagok létrehozásához vezettek, amelyeket szitálloknak vagy üvegkerámiáknak neveznek. Ezek heterogén mikrokristályos szerkezetű anyagok, amelyek az eredeti üvegtől nagyobb szilárdsági, keménységi mutatójukban, nyomással és hajlítással szembeni ellenállásukban, valamint hőállóságukban különböznek.

A szitállok a látható fény- és a rádióhullámok adott tartománya számára átlátszóak lehetnek, kis dielektromos veszteségűek és számos egyéb értékes tulajdonsággal rendelkeznek, amelyeket a kémiai összetételtől és a kristályosítás körülményeitől függően változtatni lehet.

A megolvasztott kohósalakok szubmikroszkópos kristályosítása lehetőséget nyújt arra, hogy húzással, öntéssel, meleg préseléssel, hengerléssel és más üvegtechnikai módszerrel — üvegkristályos anyagokat állítsanak elő. A salakszitállok széles körű alkalmazást nyernek az építészetben, sok esetben helyettesítik a nyersvasat a gépgyártásban, a csőgyártásban, az egészségügyi műszaki készítményekben stb.

A közelmúltban a Szovjetunióban folytonosüzemű automatasort helyeztek üzembe, amelynek segítségével salakszitáll lemezeket gyártanak.

A modern tudomány megoldotta különböző szintetikus drága- és féldrágakövek gyártását, egészen a mesterséges rubinig, zafírig, amelyek hasznos tulajdonságaik tekintetében felülmúlják a természeteseket.

A korszerű fizika és kémia nagy eredménye a grafit gyémánttá alakításának megoldása. A Szovjetunió a közelmúltig teljesen függött a más országokból történő gyémántimporttól, de a sok éves geológiai kutatást siker koronázta, és a Jakutföldön, a legutóbbi időben pedig az Észak-Uralban gyémántlelőhelyeket tártak fel. Ezzel párhuzamosan sikerre vezettek a mesterséges gyémánt előállítására irányuló tudományos munkák, és megkezdődött az ipari előállítás. A mesterséges gyémánt ár tekintetében versenyképes a természetessel. Folytatódnak a munkák megfelelő nagyságú mesterséges gyémántkristályok előállításával kapcsolatban, melyek alkalmasak a fúrástechnikában való felhasználásra, valamint más célra is.

Új szerkezeti anyagok előállítása terén minden előrehaladás előfeltétele, hogy ez anyagok szilárdságának és fáradásának fizikai természetéről tudományos nézeteket alkossunk, azokat továbbfejlesszük.

Mint ismeretes, a szilárd testek az alkotó atomok közötti erők hatására tartják meg alakjukat, ezeknek az erőknek nagysága megközelítőleg kiszámítható. Ha e számítások eredményeit a kísérleti adatokkal összehasonlítjuk, az adódik, hogy az anyagok szilárdsága minden esetben legfeljebb tized- vagy századrésze az elméletileg számítottnak. Az utóbbi évek tudományos kutatásai azonban bebizonyították, hogy a jelenleg ismerteknél sokkal nagyobb szilárdságú anyagokat lehet létrehozni. Nagyobb szilárdságú anyagok létrehozása nemcsak a műszaki szerkezetek jellegében idéz elő változást — azok sokkal könnyebbekké és tetszetősebbekké válnak —, hanem mintegy pótlólagos beruházások nélkül növeli az anyagkészleteket, hiszen a nyersanyagok ugyanakkora mennyiségéből sokkal több, különböző termék előállítására nyílik lehetőség. Az üvegeknél és a szitálloknál nem kevésbé fontos megtalálni a merevség csökkentésének vagy az ütési szilárdság növelésének módját is.

Ötvözés és hőkezelés útján, valamint ezek összehangolt alkalmazásával a gépgyártásban használt anyagok szilárdságát az utóbbi 50 évben 8—10-szeresére sikerült növelni. Természetesen ez lényeges előrehaladás, de a gyakorlatban elért és az elméleti szilárdság közötti szakadék továbbra is nagy marad. Ismeretes, hogy a technikai vas szilárdsága 25—30 kg/mm^2. Sikerült létrehozni 200—250, sőt 300 kg/mm^2 szilárdságú acélokat. Viszonylag nem régen vékony „szál" formájú vas monokristályt állítottak elő, amelynek szilárdsága 1400 kg/mm^2. A zafír „szálak" (Al_2O_3) még nagyobb szilárdságúak. Igaz, ilyen szilárdság még nem realizálódott az iparban és a készítményekben, de ez a szilárdság lényeges növelésének elvi lehetőségére utal.

A korszerű elméleti megfontolásokból kiindulva, a szilárdság növelésének megoldására két irányt határoztak meg:

— kisszámú hibahellyel rendelkező kristály előállítása (például szálformájú kristályok), amelyek szilárdsága mintegy tízszerese a meglevő anyagokénak;

— finom polikristályos szerkezetű anyagok előállítása nagyszámú, de kis mozgékonyságú defektussal (gátolt diszlokációkkal).

Emiatt igen fontosak, fejlesztésre érdemesek azok a távlati kutatások, amelyek fonálformájú kristályok kialakítására és ennek alapján nagyszilárdságú szálas anyagok nyerésére irányulnak. Másrészt, sokoldalú fejlesztés szükséges a szerkezeti hibahelyek — pontdefektusok (vakanciák), diszlokációk, választófelületek témakörében, mert ezek a helyek okozzák az intenzív szilárdságcsökkenést és a meghibásodást, ami a szemcse- és blokkhatárok, fázishatárok, a fém felületi zónáinak kutatását, valamint a szerkezeti defektusok és a szennyező anyagok egymásrahatásának kutatását jelenti.

Az elmélet további tökéletesítése érdekében a diffúzió tanulmányozásával kapcsolatos munkákat mindenképpen fejleszteni kell, mennyiségi összefüggést kell keresni az elemi diffúziós folyamat és a bonyolult fázisfolyamatok, szerkezeti változások és a kristályos testek tulajdonsága között.

Az anyagok tudományában nagy helyet foglalnak el olyan anyagok létrehozásának problémái, amelyek műszaki szempontból jellegzetes mágneses, elektromos, hőálló és más tulajdonságúak. Ez anyagok tulajdonságai, amelyeket néha kicsiny alkatrészek formájában alkalmaznak, nemcsak bonyolult gépek, berendezések és készülékek üzemi mutatóit, hanem új technikai berendezések létrehozásának lehetőségét is meghatározzák.

Ide tartoznak mindenekelőtt a szupravezetők, a félvezetők, szupradielektrikumok, a fénykisugárzás kvantum-erősítői és -generátorai (maserek és laserek), termoelektrogenerátorok, magas koercitivitású ötvözetek, különböző hőálló és tűzálló anyagok.

A kritikus paraméterek (hőmérséklet, mágneses térerősség stb.) elég nagy értékeivel rendelkező szupravezetők gyakorlati hiánya jelenleg még akadályozza a kisméretű, nagykapacitású mágnesek létrehozását. Az utóbbi időben felfedeztek olyan anyagokat, amelyek a cseppfolyós hélium forráspontján és valamelyest magasabb (de a cseppfolyós hidrogén forráspontjánál alacsonyabb) hőmérsékleten, egészen különleges szupravezető tulajdonságúak, de olyan anyagok feltárásának is nagyon fontos szerepe van, amelyek lényegesen magasabb, legalább a cseppfolyós hidrogén forráspontjának hőmérsékletén szupravezető tulajdonságúak. Ez sajnos továbbra is megoldatlan.

Az elmélet nem ad feleletet arra, hogy lehet-e ilyen anyagokat előállítani. Gondosan foglalkozni kell ezekkel a kérdésekkel is, törekedni kell olyan anyagok feltalálására, amelyek rendelkeznek ezekkel a tulajdonságokkal.

A félvezetők és az elektronika számára szükséges anyagok szintézisének problémája, főként olyan ultratiszta anyagok előállítását igényli, amelyekben pontosan adagolt elektroaktív szennyezések vannak és azok a kristályrács pontosan meghatározott helyére épültek, avagy az alapanyagban egyenletes eloszlásban találhatók.

Ultratisztaságú anyagokra van szükség az atomiparban is, valamint a tudomány és a technika sok más területén. Ezeknek az ultratiszta állapotban levő anyagoknak tulajdonságai lényegesen eltérők a közönséges anyagétól, például egyes ridegfémek plasztikussá válnak. Ezért a tiszta és ultratiszta anyagok szintézisének és tulajdonságainak tanulmányozása és a mikroszennyezések meghatározására szolgáló analízis fizikai-kémiai módszereinek kidolgozása jelenleg a kémia előterébe kerültek.

A kémia és a technológia számos olyan eljárással rendelkezik, amely alkalmas elegyek elválasztására, azok finom tisztítására.

Ma azonban a tisztasággal szemben támasztott fantasztikus követelmények miatt — amikor egyes esetekben a szennyező anyag tartalma 1 atom az alapanyag tízmilliárd atomja mellett — ezek a módszerek gyakran alkalmatlannak bizonyulnak. Tökéletesíteni kell azokat, s ami a fő, újakat kell kidolgozni, felhasználva ehhez a legkorszerűbb fizikai és fizikai-kémiai elveket.

Új tudomány, a szilárd állapot kémiája jött létre, amely a vegyületek kémiai tulajdonságait tanulmányozza a szilárd fázisban és a szilárd test fizikájával együtt, alapul szolgál adott tulajdonságokkal rendelkező anyagok előállításához, amelyeket a szennyezések jellege és az anyag kristályrácsában való eloszlása határoz meg.

E tudományág előtt álló feladatok egyike a szilárd testben lejátszódó kémiai kölcsönhatások („komplexképződések") tanulmányozása, valamint annak felderítése, hogy a szennyezések, a kristályhibák és diszlokációk milyen hatást gyakorolnak a szilárd fázisban végbemenő kémiai átalakulásokra.

A rendkívül nagy szilárdságú és hőállóságú anyagokból történő termékek gyártásánál igen fontos szerepe van olyan új fizikai-kémiai megmunkálási módszerek kidolgozásának és alkalmazásának, mint az elektron- és ionsugárzás, a kvantumgenerátor fénysugara, az alacsonyhőmérsékletű plazma, igen nagy vákuum, szuper-nagy nyomások, impulzus terhelés stb.

Hangsúlyozni szeretném, hogy a kémia fő problémájának megoldása — előre meghatározott tulajdonságokkal rendelkező anyagok és termékek szintézise — nagyon nehéz feladat. Mind máig nincs mennyiségi elmélet, amely összekapcsolná az anyag tulajdonságait annak kémiai összetételével és fizikai szerkezetével. Egyelőre a kísérletezés az alapvető út a kutatásban, ám ennek korlátozottsága az elméleti kutatások erősítésére kényszerít bennünket.

Fordította: TÓTH ALBERT

ÚJ GLÜKOZIDSZINTÉZIS*

N. K. KOCSETKOV

a Szovjet Tudományos Akadémia levelező tagja

(A Szovjet Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézete, Moszkva)

Érkezett 1967. július 12-én

A természetben előforduló szerves anyag túlnyomó többségét képező, óriási mennyiségű különféle szénhidrát alapvegyületei a monoszacharidok. Ilyenek vagy ilyenekből épülnek fel a kismolekulájú természetes szénhidrátok, a különféle növényi glükozidok és a többé vagy kevésbé nagy molekulasúlyú poliszacharidok. A monoszacharid egységeket egymással, illetve az aglükonokkal összekapcsoló kötés alaptípusa a glükozidkötés. Ez a kötés a természetes szénhidrátokban ugyanolyan jelentőségű, mint a peptidkötés a fehérjékben vagy a foszfor-diészter kötés a nukleinsavakban.

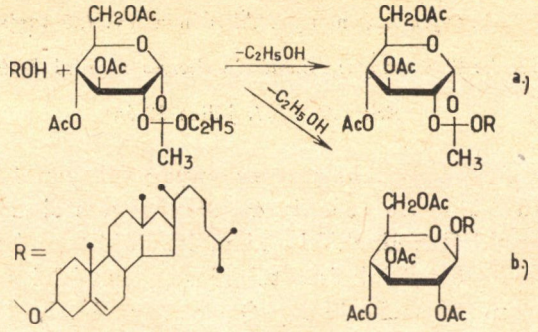
A természetes szénhidráttartalmú vegyületek vagy egyszerűsített és modifikált modelljeik szintéziséhez szükség van a glükozidkötés kialakítására alkalmas különböző módszerekre.

Ezek a módszerek ma még rendkívül korlátozottak. Az 1,2-transz-glükozid kötés szintézisének lényegében csak egy általános módszere ismeretes — a Königs-Knorr módszer, ahol glükozidáló ágensként acetohalogenózokat alkalmaznak. Ennek a módszernek több lényeges hátránya van. Különösen sok kényelmetlenséget okoz a változó termelés, amely gyakran nagyon csekély, a nagyszámú mellékreakció, amely sok esetben szerfelett megnehezíti a céltermék kinyerését. Ezenkívül a kiindulási acilhalogenózok erélyesebb körülmények között gyakran nem elegendően stabilisak és ezért néha egyáltalán nem alkalmasak ilyen szintézisek megvalósítására. Végül meg kell említeni azt is, hogy a reakció sztereospecifikus jellege sem mindig kielégítő.

Az eredeti Königs-Knorr reakció változatai, amelyek ugyanazon glükozidáló ágenseket alkalmazzák, lényegében nem változtattak a helyzeten, így a glükozidkötés szintézisének módszerei a mai napig korlátozottak. A szintézisek lehetőségeinek kiterjesztése nyilván valamilyen, az eddigiektől lényegesen eltérő glükozidáló ágenssel lehet kapcsolatos. Ez a gondolat fordította figyelmünket a monoszacharidok 1,2-ortoészterei tulajdonságainak vizsgálata felé, amelyeknél eleve várható volt a glükozidáló képesség megjelenése.

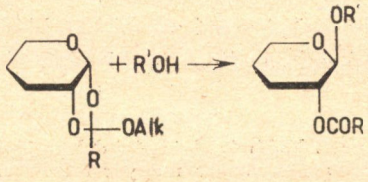
* A Szovjet Tudományos Akadémia elnökségi delegációjának magyarországi látogatása során 1967. június 29-én elhangzott előadás magyar fordítása.

Laboratóriumunkban A. F. Bocskov vizsgálta részletesen cukor-ortoészterek reakcióját alkoholokkal, különböző feltételek között, először a teljesen acetilezett glukóz-ortoacetát mint glükozidáló ágens és a koleszterin mint összetett alkohol kölcsönhatásának példáján. Már az első kísérletekben kitűnt, hogy a koleszterin és az ortoacetát reakciója két irányban játszódhat le: az átészterezés (a) és a glükozidálás (b) irányában.

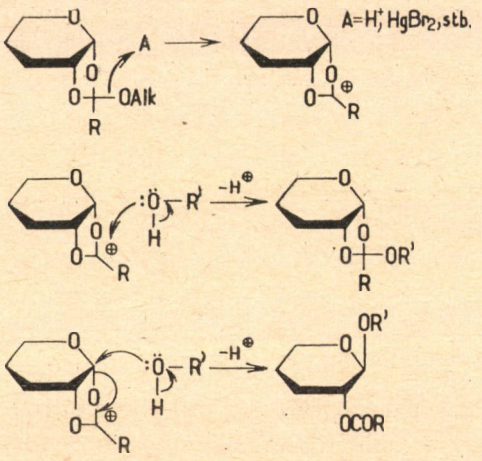


A reakció fő irányát az oldószernek és a katalizátornak a természete határozza meg. Gyengén poláris oldószerekben minden esetben csak átésztereződés megy végbe, és glükozidot egyáltalán nem kapunk. Protonmentes, de erősen poláris oldószerekben viszont, olyanokban mint például a nitro-metán vagy a metil-cianid, a reakció irányát már a katalizátor természete szabja meg. A megvizsgált nagyszámú katalizátor között érdeklődésre tarthat számot a toluol-szulfonsav, a réz-bromid és a higany-bromid. A toluol-szulfonsav egyedüli alkalmazása esetén elsősorban szintén csak átésztereződés történik. Higany-bromid használata esetén viszont a reakció mindkét irányban lejátszódik, és a termék összetétele a katalizátor mennyiségétől függ. A vizsgálatok során kitűnt, hogy a higany-bromid koncentrációjára nézve van egy küszöbérték, amelyiknél megváltozik a reakció iránya: 0,008—0,05 mól $HgBr_2$/mól ortoészter koncentrációnál a reakció a glükozidképződés irányába megy végbe, kisebb koncentrációnál mindkét irányban lejátszódik, 0,001 mólnál kevesebb $HgBr_2$ esetében pedig az átésztereződés a reakció egyedüli iránya.

A fenti adatok alapján kidolgozást nyert egy új glükozidálási módszer — a teljesen acetilezett cukor-ortoacetátoknak kondenzációja hidroxiltartalmú vegyületekkel forró nitro-metánban, 0,008—0,05 mól higany-bromid jelenlétében —, amely széles körben került alkalmazásra. Ezt a kérdést később részletesebben tárgyaljuk.



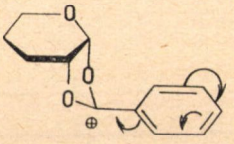
Jóllehet nem vizsgáltuk speciálisan ennek az új, érdekes és fontos reakciónak a mechanizmusát, mégis bizonyos feltételezéseket tehetünk erre vonatkozóan. Higany-bromid jelenlétében, az ortoészter—alkohol egymásrahatásnál lejátszódó glükozidképződés általános sémáját a következő módon képzelhetjük el:



A reakció első lépése a karbónium-kation képződése; ez utóbbit nukleofil támadás éri, vagy közvetlenül az elektrofil ortoészteres szénatomon (és akkor átészterezés megy végbe), vagy a reakciócentrum áthelyeződik a glükozidos szénatomra (és ez a glükozidképződéshez vezet). A reakció tényleges irányát valószínűleg $[HgBr_3]^-$ típusú komplex anion képződése és koncentrációja határozza meg. Ez az anion az ortoészter karbkationjával nyilván egy szoros ionpárt képez, megvédve ezáltal az elektrofil centrumot a további közvetlen támadástól, ami a glükozidos centrum támadásához, következésképpen glükozidáláshoz vezet.

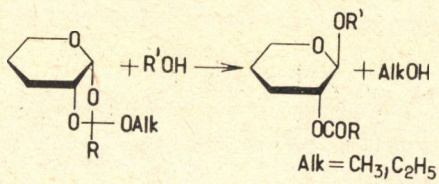
Csekély polaritású közegben, vagy amikor gyengébb komplexképző katalizátort alkalmazunk, mint például a higany-acetát, a komplex anion jelentéktelen mennyiségben képződik, és a reakció mindkét irányban végbemegy. Ezzel szemben poláris oldószerben, elegendő higany-bromid koncentráció esetén a komplex anion koncentrációja nagy, az elektrofil-centrum védett, és a reakció csak a reakciócentrum áthelyeződésével játszódik le, azaz kimondottan a glükozidképződés irányába tolódik el.

Ezt a mechanizmusról alkotott feltételezést alátámasztja az a tény, hogy a cukrok 1,2-ortobenzoátjai jobb glükozidtermelést adnak, mint a megfelelő



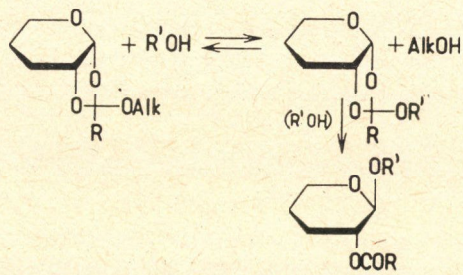
ortoacetátok, amiről a továbbiakban még szó lesz. Valóban, a feltételezett mechanizmusnak megfelelően a kérdéses karbkation stabilisabb a fenilgyökkel való konjugáció miatt, és az ortoészter karbkationjának elektrofilitása ez esetben csökken. Az ortoészteres kondenzáció mechanizmusának részletesebb tanulmányozása kétségkívül érdekesnek ígérkezik.

A reakciónak meglehetősen általános jellege ellenére is van egy komoly és elvi gyengesége. Amikor ugyanis az ortoészterből glükozid képződik, másodlagos termékként egyszerű alkohol, rendszerint etanol vagy metanol is keletkezik:



Ez utóbbiak maguk a cukor-ortoészteres reakciók aktív komponensei, ami a nem kívánt glükozidok, például metil- vagy etil-glükozid képződéséhez vezet. Mivel a legegyszerűbb primer alkoholok az ortoészteres szintézis legaktívabb résztvevői, ez a mellékreakció eléggé lényegesen befolyásolja a végeredményt, sőt dominálni fog, ha az aglükonként alkalmazott komponens aktivitása csekély, mint például a szekunder alkoholok esetében. Ekkor a kívánt glükozidok termelése kicsi, és csaknem az összes felszabaduló egyszerű alkohol reakcióba lép. Az ilyen esetekben szokásos műfogások, mint például az azeotróp desztilláció, sem segítenek.

Annak érdekében, hogy a fentebb vázolt nehézségeket elkerüljük, a közelmúltban kidolgoztuk az ortoészteres szintézis egy új, kétlépéses változatát. Ennek lényege, hogy az ortoésztert az átészterezés körülményei között reagáltatjuk a hidroxiltartalmú vegyülettel, majd ezt követően a nyert ortoésztert „átrendezzük" ugyane hidroxiltartalmú vegyület kis mennyisége jelenlétében. Ez a változat kizárja az említett mellékreakciót, mivel az egyszerű alkohol eltávozik az átészterezésnél, az új ortoészter viszont a glükozidálásnál szintén hidroxiltartalmú vegyületet szabadít fel, amelyik újra reakcióba lép:



Ez új változat szerint az ortoésztert kezdetben toluol-szulfonsav jelenlétében melegítjük a glükozidáló oxivegyülettel, miközben a felszabaduló metanol vagy etanol a reakcióelegyből kidesztillál és az új ortoészter nagy termeléssel képződik. Ez utóbbit tovább melegítjük valamilyen nem-poláris oldószerben (például diklór-etánban). Katalizátorként itt piridínium-perklorát és toluolszulfonsav elegyét és kis mennyiségű glükozidáló vegyületet alkalmaztunk, aminek eredményeképpen a megfelelő glükozid nagy termeléssel képződött.

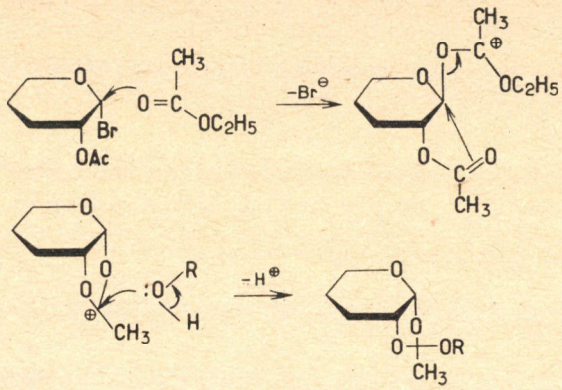
Az tűnik a leglényegesebbnek, hogy a reakció csak a glükozidáló alkohol jelenlétében megy végbe, a tiszta ortoészter katalizátor jelenlétében történő melegítése nem vezet glükozidhoz. Ily módon nem az ortoészter átrendeződéséről van szó, hanem intermolekuláris glükozidálásról, amelyet a „beoltó" oxivegyület iniciál és ez állandóan regenerálódik a reakció folyamán. Preparatív szempontból kényelmes ezt a kétlépéses glükozidálást a közbenső ortoészter kinyerése nélkül végrehajtani. E célból a kiindulási ortoésztert toluolszulfonsav jelenlétében, apoláris oldószerben melegítjük a glükozidálandó oxivegyülettel az alkohol lehajtása közben, majd hozzáadjuk a piridínium-perklorátot és visszafolyó hűtő alatt forraljuk az elegyet.

Jóllehet a glükozidálás ortoészteres módszerének ez az új, kétlépéses változata még nem került elég széles körben kipróbálásra, mégis valószínűleg jelentős érdeklődésre tarthat számot.

*

Az ortoészteres kondenzáció szintetikus módszerként való felhasználásairól szólva alá kell húzni, hogy jelenleg nem marad el a Königs-Knorr módszer mögött, a kapott eredmények szempontjából sok esetben felülmúlja azt, néha pedig olyan szintéziseket is lehetővé tesz, amelyek elérhetetlenek a Königs-Knorr módszernél. A következőkben röviden áttekintjük az ortoészteres kondenzáció alkalmazási területeit.

Mindenekelőtt néhány szót kell ejteni maguknak az alapvegyületeknek, az 1,2-ortoészteréknek a szintéziséről, mivel ezek elérhetősége az egyik olyan tényező, amelyik befolyásolja az ortoészteres módszer kezelhetőségét. Az 1,2-ortoészteréknek ismert szintézise 1,2-transz-aceto-halogenózokból kevéssé alkalmazható a kiindulási aceto-halogenózok viszonylagos instabilitása miatt. Ezért Helferich módszerét módosítottuk, valamint kidolgoztunk egy új módszert, amelyik az elérhető és stabilis 1,2-cisz-aceto-halogenózokból indul ki. Ezt alkohollal és etil-acetáttal reagáltatjuk ólom-karbonát és drierite jelenlétében forrás hőmérsékletén. Ilyen kezelés eredményeképpen az ortoészter egyszerűen és nagy termeléssel állítható elő. Az ortoészter keletkezését 1,2-cisz-halogenózból és az etil-acetát szerepét ebben a folyamatban a 430. oldalon közölt reakcióséma alapján érthetjük meg.



Az etil-acetát szerepe egy közbenső komplex képzésében áll, amelyik megvédi a glükozid-centrum transz helyzetét és biztosítja a cisz-ortoészter-gyűrű bezáródását.

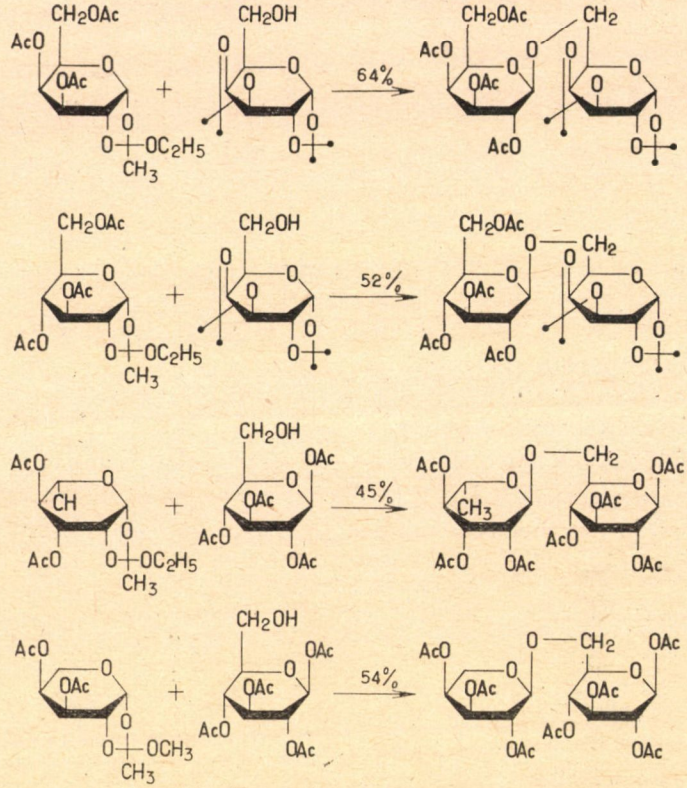
Az ortoészter-szintézis ismertetett módszerének előnye különösen akkor érzékelhető, ha számításba vesszük, hogy 1,2-cisz- és 1,2-transz-aceto-halogenózok elegyére is alkalmazható, és ha figyelembe vesszük, hogy a monoszacharidokból a szokásos körülmények között nem ritkán acetohalogenóz-elegyeket kapunk. Ha már most ezt az elegyet az előbb említett körülmények között dolgozzuk fel, akkor az ortoészter és egy egyszerű glükozid elegyéhez jutunk. Mivel az ortoészter-szintézis körülményei között az egyszerű glükozidok nem reagálnak, az ortoészter és glükozid-elegy közvetlenül felhasználható a szintézisben, ami preparatív szempontból nagyon komoly előnyt jelent.

Jóllehet az ortoészteres módszer a további kiterjesztés stádiumában van, máris a glükozidok széles körének szintézisére alkalmaztuk. Ide tartozik néhány összetett, policiklikus alkohol (koleszterin, oleanolsav) glükozidjának szintézise, oxiaminosavak, többértékű alkoholok, nagyszámú diszacharid, triszacharidok, fenol-glükozidok szintézise; végül az ortoészteres módszer tette lehetővé először megadott kötéstípusú poliszacharidok szintézisét. Kiemelendő, hogy számos esetben jobb eredmények elérését tette lehetővé, mint a Königs-Knorr módszer, néha pedig, mint a poliszacharidok szintézise esetében, akkor is lehetővé tette a szintézis végrehajtását, amikor a Königs-Knorr módszer egyáltalán nem alkalmazható.

Tekintsük most át egy kissé részletesebben az ortoészteres módszernek ezeket az alkalmazásait.

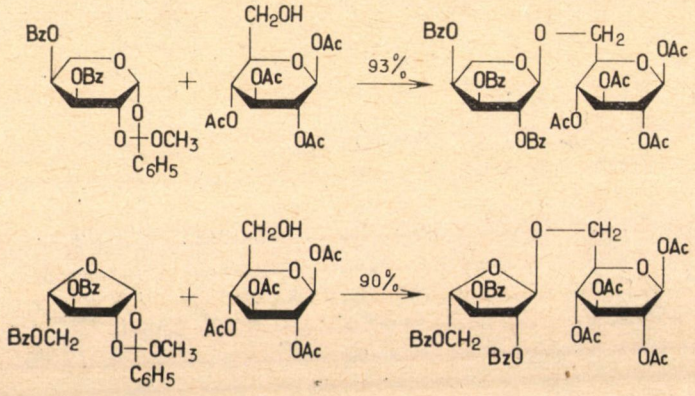
Legszélesebb körben a diszacharidok szintézisére alkalmaztuk ezt a módszert és tanulmányoztuk a kondenzáció eredményét befolyásoló reakciókomponensek szerkezetének alapvető jellegzetességeit. Glükozidáló ágensként nagyjából egyforma sikerrel alkalmazhatók a különböző hexopiranózok, 6-dezoxipiranózok és pentopiranózok 1,2-ortoészterei. Ezt a szabad primer hidroxillal

rendelkező glükóz-származékoknak különböző szerkezetű ortoészterekkel való reagáltatásának példáin láthatjuk:

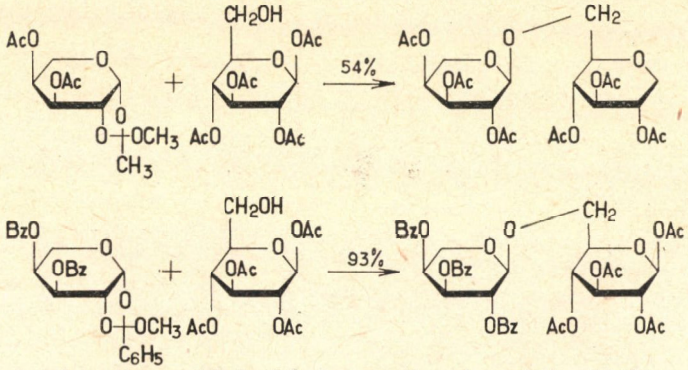


A feltüntetett adatokból következik, hogy az ortoészter komponens szerkezete és sztereokémiája kevéssé mutatkozik meg az eredményeken.

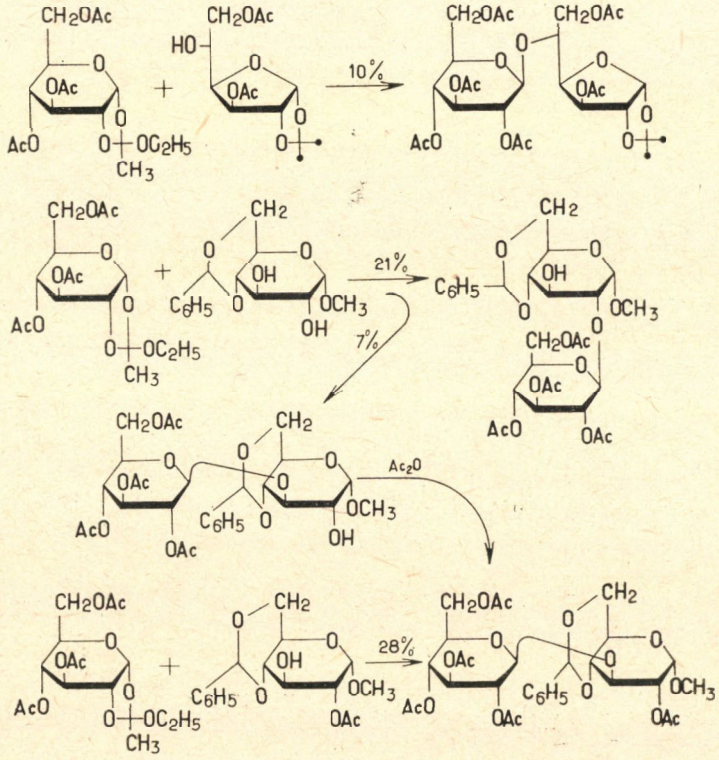
Ugyancsak lényegtelen az ortoészter acetálgyűrűjének mérete, mint ez az 1,2,3,4-tetra-acetil-glukopiranóznak piranóz, illetve furanóz szerkezetű arabinóz-1,2-ortoészterrel való reagáltatásával nyert diszacharidok példáján látható:



Az ortoészter acilcsoportjainak határozott befolyása van a reakció lefolyására. Így az ortoacetátoknál és az ortobenzoátoknál kapott termelések összehasonlítása azt mutatja, hogy a glükozidálási reakcióban az ortobenzoátok az aktívabbak:



Sokkal jelentékenyebb befolyást gyakorol a glükozidálási reakció eredményére a glükozidáló hidroxivegyület természete, pontosabban szólva magának a hidroxilcsoportnak a jellege. Jóllehet még nem rendelkezünk elegendő adattal ahhoz, hogy e befolyás minden törvényszerűségét teljesen tisztázzuk, mégis levonhatunk néhány következtetést.



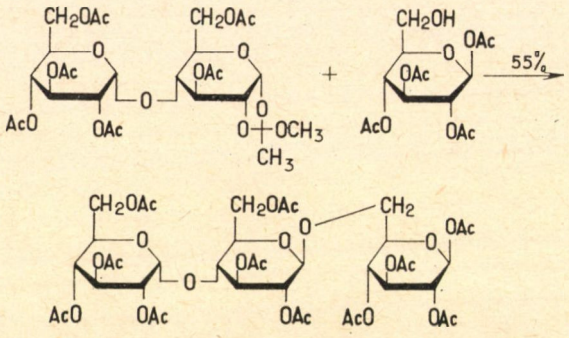
A diszacharid-szintézisek kiterjesztése során különböző jellegű hidroxilcsoportot tartalmazó néhány monoszacharid-származék glükozidálási reakcióit tanulmányoztuk.

Mint a kapott eredmények összevetéséből látható, a primer hidroxilcsoport nagy reakcióképességével élesen elkülönül az összes szekunder hidroxilcsoporttól. A szekunder hidroxilok jóval kevésbé reakcióképesek, és ebből a szempontból egymás között is észrevehetően különböznek és a következő sorrendben helyezhetjük el őket:

$$C_6 > C_{2e} \geqslant C_{3e} > C_5.$$

A glükofuranóz 5-ös szénatomján levő szekunder endo-hidroxil-csoport különösen csekély reakcióképességével tűnik ki, ami összhangban áll a Königs-Knorr reakcióban mutatott — korábban már ismert — viselkedésével.

Az imént bemutatott példák az ortoészteres módszernek különböző szerkezetű diszacharidok szintézisére történő széles körű felhasználását igazolják. Hasonló sikerrel triszacharidokat is nyerhetünk, mint ez az alábbi példából látható:

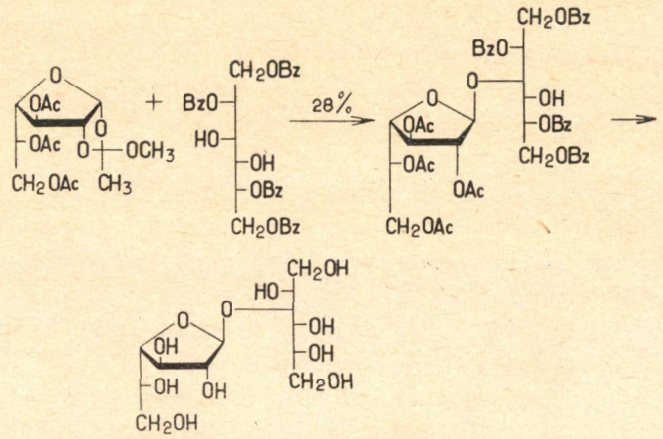


E példa kapcsán helyénvalónak találjuk megjegyezni, hogy a diszacharidok ortoészterei — éppúgy mint a monoszacharid észterek — reakcióképességük következtében lényegesen kiszélesítik az ortoészteres módszer határait, ami arra enged következtetni, hogy az triszacharidokkal és magasabb oligoszacharidokkal történő glükozidálásra is alkalmazható lesz.

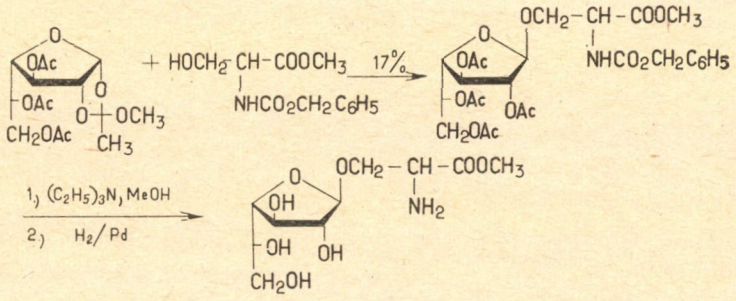
Különösen lényegesnek tűnik az, hogy az összes fent említett reakciók szigorúan sztereospecifikusak: valamennyi esetben csak 1,2-transz-glükozidokat kapunk termékként. Az ortoészteres módszer igen fontos alkalmazási területe a furanozidok szintézise, amelyek szintetikus úton gyakorlatilag elérhetetlenek, mivel a megfelelő acetohalogenózok instabilitása folytán a Königs-Knorr módszer lényegében alkalmatlan erre a feladatra.

Az előbb már bemutattunk egy olyan diszacharid-szintézist, ahol az egyik monoszacharid furanóz szerkezetű volt. Emellett furanozidoknak egy többértékű alkohollal képezett természetes glükozidját állítottuk elő, nevezetesen a

3-O-(β-D-galaktofuranozil)-D-mannitot, amelyet LINDBERG különített el a *Peltigera horizontalis* zúzmóból. Ennek a vegyületnek a következő séma szerinti szintézise a természetes mintával teljesen azonos anyagot adott.



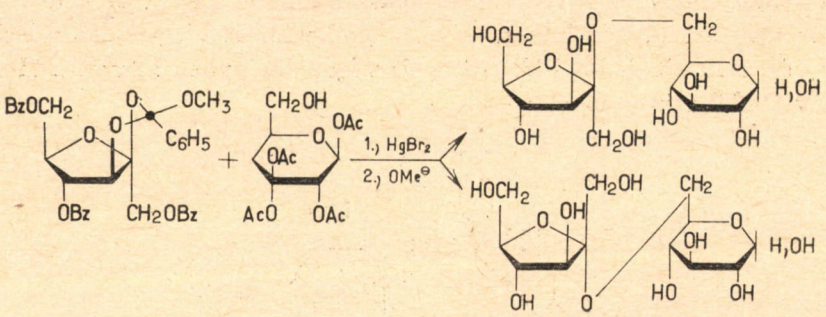
A furanozidokkal végzett glükozid-szintézis egy másik érdekes alkalmazása a β-D-galaktofuranozil-L-szerin-O-metiléter előállításával kapcsolatos. Ez a vegyület a természetes glükoproteinek fragmentjei lehetséges szerkezetének modellje. Előállítása az alábbi séma szerint történt.



Hangsúlyozni kell, hogy a furanozidokkal végzett szintézisek szintén sztereospecifikusak és 1,2-transz-glükozidokhoz vezetnek. Még egyszer ki kell emelni azt, hogy előállításuknak lényegében ez az egyetlen preparatíve járható útja.

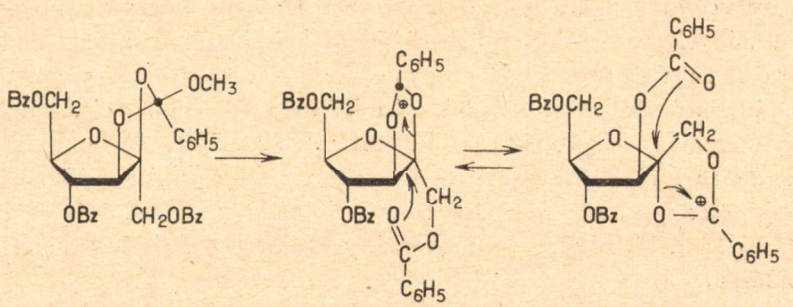
Mégis a furanoziddal végzett szintézisek valószínűleg legfontosabb esete, amelynek tanulmányozását a legutóbbi időkben kezdtük el, a ketozidok szintézise, amelyet fruktofuranozidok előállítása példáján vizsgáltunk. Mint ismeretes, a legegyszerűbb alkil-glükozidok kivételével a szintetikus ketozidok mind ez ideig elérhetetlenek, a Königs-Knorr reakció alkalmazhatatlanságának következtében.

Az 1,4,6-tri-O-benzoil-2,3-O-metil-ortobenzoil-β-D-fruktofuranóz kondenzációját 1,2,3,4-tetra-O-acetil-β-D-glukopiranózzal az ortoészteres szintézis szokásos feltételei között tanulmányoztuk. A 20—40%-os termeléssel elválasztott reakciótermék két anomer glukozid elegyének bizonyult. Kromatográfiás elválasztással a 6-D-fruktofuranozido-D-glukóz α- és β-anomerjeit 2 : 1 arányban nyertük ki, szerkezetüket és konfigurációjukat kémiai és enzimes módszerekkel bizonyítottuk. Ez a példa a ketozidszintézisek első irányzatát mutatja,



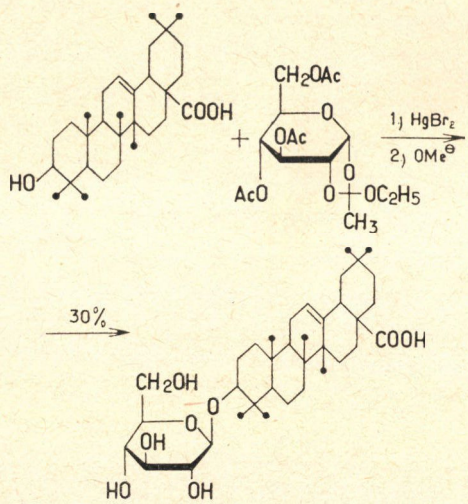
és a nem túl jó termelés, valamint a sztereospecifikus jelleg hiánya ellenére is nagy jelentőségű a szénhidrátkémia számára.

Az ortoészteres szintézisek között ez az egyetlen eset, ahol a reakció nem sztereospecifikus, ezért ez külön megjegyzést érdemel. Ez a jelenség nyilván avval kapcsolatos, hogy a glükozidcentrummal nem egy, hanem két szénatom is szomszédos. A reakció „normális" terméke, az α-anomer képződése az elfogadott reakciómechanizmus szerint játszódik le, ugyanakkor a β-anomer az acilált primeralkoholos csoport részvétele folytán keletkezik, ami szpiroszerkezetű ciklikus karbkation képződéséhez vezet. Ezt a volt ortoészteres csoport támadja meg és így β-anomer keletkezik.



Az ortoészteres módszer alkalmazásának következő fontos irányzata az összetett aglükonok, többek között terpén és szteroid típusú policiklusos alkoholok glükozidjainak szintézise. Mint már korábban említettük, a koleszterin glükozidjának szintézise az ortoészteres módszer alkalmazhatóságát mutatja.

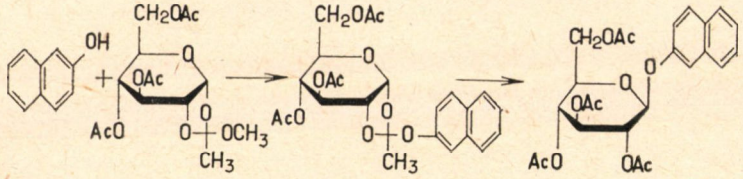
Jóval érdekesebb és értékesebb példa azonban az oleanolsav glükozidjának szintézise. Mivel az oleanolsav a hidroxilcsoporton kívül karboxilcsoportot is tartalmaz, ez utóbbi a glükozidálás közben reakcióba léphet és acilglükozidok képződésével bonyolíthatja a helyzetet. Ezért az oleanolsav glükozidjának szintézisénél az ismert módszerek esetében a karboxilcsoport megvédéséhez folyamodnak. A védőcsoport ezt követő eliminációja azonban rendszerint eléggé körülményes, és ez az egész módszert nehézkessé teszi. Vizsgálataink során kitűnt, hogy az ortoészteres módszer alkalmazása esetén a karboxilcsoport nem szorul védelemre, mivel a glükozidálás elegendően szelektíven megy végbe az alkoholos hidroxilon, és végeredményben közvetlenül az oleanolsav O-glükozidja áll elő:



A bemutatott példa az 1,2-ortoészteréknek mint glükozidálószereknek egy fontos tulajdonságára mutat rá: nevezetesen arra, hogy a szintézis szokásos körülményei között a savas jellegű hidroxilcsoportok nem glükozidálódnak. Feltehetően ez a sajátosság jelentette a főakadályt az ortoészteres szintézis eredeti változatának aril-glükozidok szintézisére való alkalmazásának útjában. Csakugyan mindazon próbálkozások, amelyek az 1,2-ortoészterek fenolokkal való kondenzációjára irányultak, sikertelenek maradtak. A korábban ismertetett kétlépéses glükozidálás viszont aril-glükozidok előállítását is lehetővé tette. Ezt a reakciót részletesen tanulmányoztuk a β-naftil-glukozid szintézisének példáján.

Az acetilezett glukóz-1,2-ortoacetátnak β-naftollal, toluol-szulfonsav jelenlétében, forró diklór-etánban, a felszabaduló alkohol lepárlása közben végbemenő kondenzációjával β-naftol-ortoésztert állítottunk elő, amelyet nem választottunk el az elegytől. Ez utóbbi oldathoz piridínium-perklorátot adtunk, majd melegítés után 50%-os termeléssel β-naftil-glukozidot nyertünk. Analóg

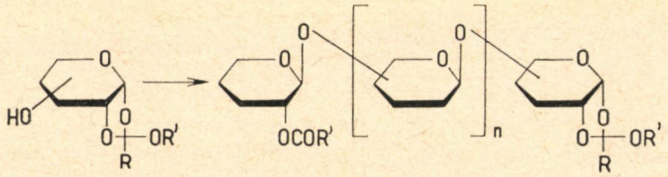
módon a hidrokinon és a p-oxi-acetofenon monoacil-észtereinek glükozidjait is előállítottuk.



Bár a kapott eredmények csak előzetes jellegűek, világos, hogy az arilglükozidok szintézisének ilyen megközelítése sok előnnyel kecsegtet, kiváltképpen a szintézis enyhe körülményei, valamint az apoláris oldószer alkalmazásával kapcsolatban. Ennek a szintézisnek egyik legérdekesebb, még teljesen meg sem értett különlegessége az, hogy a glükozidálási reakció ez esetben bizonyos mértékben még katalizátor hozzáadása nélkül is végbemegy.

*

Az eddig elmondottak az ortoészteres módszernek a kismolekulájú szénhidráttartalmú vegyületek szintézisére történő felhasználására vonatkoztak. A szénhidrátok szintetikus kémiájának alapvető feladata viszont olyan szintézisutak felkutatása, amelyek lehetőséget nyújtanak meghatározott kötéstípussal felépített poliszacharidok előállítására. Ez a feladat mind ez ideig nemcsak megoldatlan, hanem a megoldásnak valamiféle reális megközelítésére sem született javaslat. Ezzel kapcsolatban megpróbáltunk szabad hidroxilt tartalmazó ortoészterek kondenzációja útján poliszacharidláncok szintézisére alkalmas módszert találni, a következő általános séma szerint:

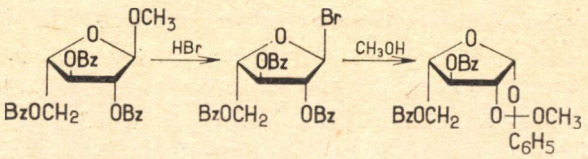


Eddig a monoszacharidoknak csupán nem-irányított polikondenzációs módszereit ismerték. Az ezek során keletkező poliszacharidokban az adott monoszacharidnál lehetséges kötéstípusok véletlenszerű eloszlásban jelentkeznek. Az irányított polikondenzáció megvalósítása rendkívül körülményesnek tűnt, mivel nem volt megfelelő glükozidáló szer.

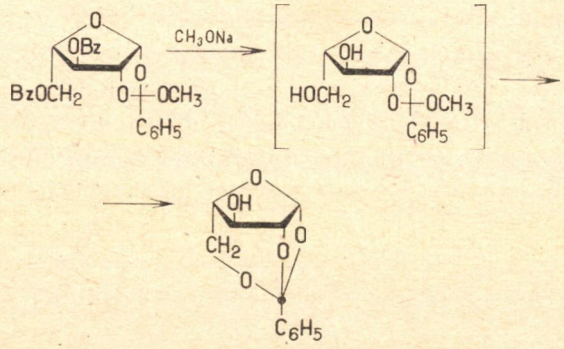
A monoszacharid-ortoészterek polikondenzációjának felhasználása erre a célra sokat ígérőnek látszott a következő okok miatt: *a)* a szabad hidroxilt tartalmazó cukor-ortoészterek lúgos közegben teljesen stabilisak, szemben más glükozidáló szerekkel, többek között az acetohalogén cukrokkal; *b)* az orto-

észter-szintézis során a hidroxilcsoportokat könnyen cserélhető csoportokkal, például acetát- vagy benzoátcsoporttal védhetjük; *c)* az ortoészter-kondenzáció enyhe körülmények között (melegítés nitrometánban, kevés higany-bromid jelenlétében) megy végbe.

Ezzel a módszerrel történő homopoliszacharid előállítása céljából szabad hidroxil- és ortoésztercsoportot tartalmazó monoszacharid-származék polikondenzációját kellett megvalósítani. A kísérleteket arabofuranóz-ortobenzoáttal végeztük a következő séma alapján:



A szabad hidroxillal rendelkező ortobenzoát csakis bázisnyomok jelenlétében volt stabilis, tárolás közben önmagától átalakult triciklikus „ejtőernyő alakú" ortobenzoáttá:



Az előkísérletek során éppen ezt az anyagot használtuk fel kiindulási monomerként.

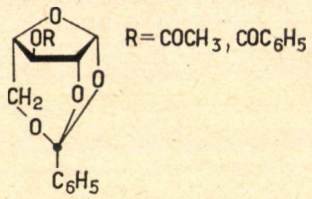
Az ortoészter-szintézis standard körülményei között, azaz forró nitrometánban, higany-bromid jelenlétében kaptuk meg a poliszacharid-frakciót. Az ortoésztercsoportok hidrolízise és a benzoilcsoportok szappanosítása után a poliszacharidot gélszűréssel tisztítottuk. A termék polidiszperz, molekulasúlya 4000—10 000, hidrolízise csak arabinózt ad. Mindezek az adatok azt mutatják, hogy az ortoészteres-szintézis felhasználható poliszacharidok előállítására.

A kiindulási monomer szerkezete lehetetlenné tette az egyetlen csatlakozó kötéstípussal rendelkező arabán előállítását, mivel a polikondenzáció két úton mehet végbe: egyrészt a 3-as szénatomon levő szabad hidroxilon keresztül 1—3 kötés kialakulásával, másrészt az 5-ös szénatomnál a lánckezdés iniciálása után az „ejtőernyő szerkezet" felbomlásával. Végül a poliszacharidlánc

elágazása is bekövetkezhet. Kísérleteinkből, amelyek szerint a primer hidroxil jelentősen nagyobb aktivitást mutat, azt lehetett várni, hogy az arabán főleg 1-5 kötéseket fog tartalmazni. Ezeket az elképzeléseket a kísérletek igazolták. A kapott poliszacharid egy anhidrocsoportra számolva 0,70 mól perjodátot fogyasztott. Az oxidált poliszacharid nátrium-bór-hidriddel történő redukálása, majd ezt követő hidrolízise azt mutatta, hogy az arabinóz láncszemeknek körülbelül 30%-a nem oxidálódik a perjodát hatására. Tehát a kötések legalább 70%-a 1-5 típusú volt, míg a többi 30% 1-3 típusú, illetve elágazás.

A poliszacharid fajlagos forgatóképessége $[\alpha]_D$: −91° (az arabofuranozid láncszemekből álló természetes arabán forgatóképessége −114°), ami az összes glükozidkötés transz-konfigurációjáról (β-konfiguráció) tanúskodik. Tehát az ortoészterek polikondenzációja az ortoészteres módszer más vizsgált eseteihez hasonlóan szigorúan sztereospecifikus.

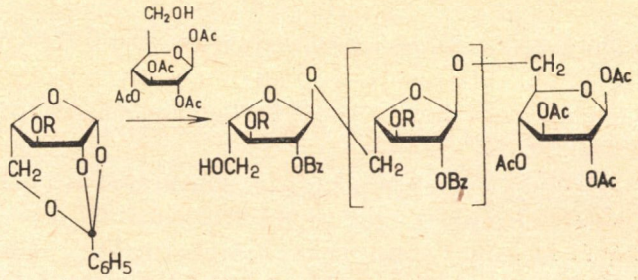
A munka következő szakasza szigorúan meghatározott kötéstípussal rendelkező poliszacharid előállítása volt. Ennek érdekében az arabinóz fent említett származékánál ki kellett zárni azt a lehetőséget, hogy mind a meglevő, mind a gyűrű felhasadása következtében keletkező szabad hidroxilcsoport reagálhasson. Az arabofuranóz ortoészter 3-O-benzoátja és 3-O-acetátja polikondenzációját tanulmányoztuk.



Kezdetben e monomerek önkéntes polikondenzációját próbáltuk megvalósítani, a reakcióelegyben jelenlevő víznyomok iniciáló hatására számítva. Kitűnt, hogy a benzoát csak nyomokban adott polimert, az acetát polikondenzációjánál a poliszacharid-frakció termelése szintén igen csekély volt. Ezért a továbbiakban az acetát polikondenzációját vizsgáltuk hidroxiltartalmú iniciátor jelenlétében. Iniciátorként különféle alkoholok, például benzilalkohol szolgálhat, legkényelmesebbnek tűnt viszont az 1,2,3,4-tetraacetil-glukózzal iniciálni a reakciót, amely ez esetben a keletkező arabán láncvégi helyeit foglalja el.

Az acetátnak higany-bromid és 7%-nyi glukóz-tetraacetát jelenlétében nitro-metánban történő melegítésénél egy poliszacharid-frakciót nyertünk 50%-ig terjedő termeléssel. A kapott poliszacharid-frakció polidiszperz volt, a glukóztartalom alapján számított közepes molekulasúlya 2000—3000, fajlagos forgatóképessége (−85°) kizárólagosan α-kötések kialakulásához vezető reakció tökéletes sztereospecifikusságáról tanúskodik. A perjodátos oxidáció, mint az az 5-ös hely enszubsztituált arabo-furanóz láncszemek esetében várható,

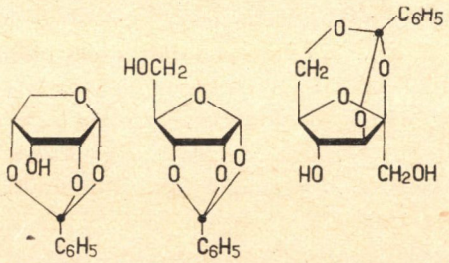
igen lassan megy, de 30—60 óra múlva egy anhidrotagra számolva 1,10 mól perjodátot fogyaszt, majd az oxidáció teljesen megáll. Az oxidált arabán nátrium-bór-hidriddel történő redukálása és ezt követő hidrolízise gyakorlatilag nem ad arabinózt, ami a perjodát által nem oxidált láncszemek hiányáról tanúskodik. Ez, valamint a Neukom-féle α-L-arabofuranozidázzal történő lebontás tökéletesen bizonyítják, hogy a nyert preparátum csak egytípusú kötést tartalmaz, és a monoszacharid-egységek valamennyien arabofuranóz láncszemek. Keletkezése a következő sémával ábrázolható:



Az ortoészteres módszerrel a poliszacharid-struktúrák felépítése tehát teljesen ugyanolyan séma szerint megy végbe, mint a glükozidkötés kialakítása.

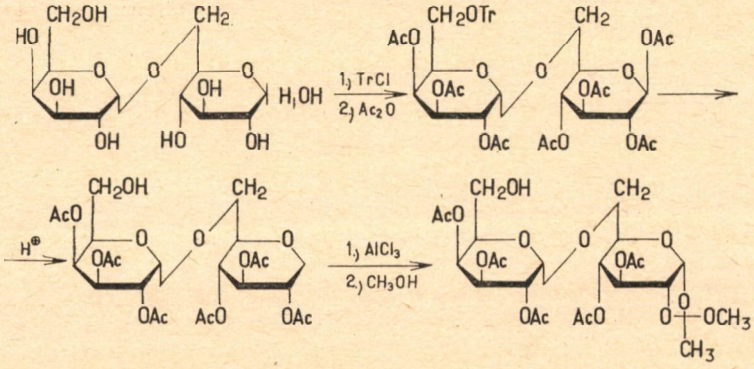
Érdemes megemlíteni a következő részletet: a kapott arabánban egyáltalán nincsenek 1—2 kötések, amelyek várhatók lennének, ha a triciklikus ortoészter nemcsak az 1—5, hanem az 1—2 kötés mentén is felnyílna. Ilyen felhasadás nyilván azért nem jön létre, mert az ortoészter kation nyolctagú gyűrűje jóval kevésbé stabilis, mint a közönséges hattagú.

A kapott eredmények arról beszélnek, hogy az ortoészteres módszer lehetővé teszi szigorúan meghatározott kötéstípusú homopoliszacharidok előállítását. Kétségkívül a legnagyobb erőfeszítést a megfelelő monomer-szintézisek kidolgozása jelenti, ami jelenleg a módszer szűk keresztmetszete. Az azonban már most is világos, hogy elegendő mennyiségű és hozzáférhető „ejtőernyő típusú" monomer létezik, amelyeket más poliszacharidok szintézisére fel lehet használni, például:

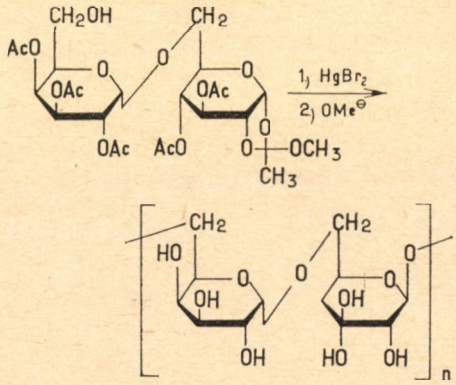


Az ily módon előállított, szigorúan meghatározott szerkezetű poliszacharidok értékes modellek lehetnek a poliszacharidok fiziko-kémiája, kémiája és biokémiája bonyolult kérdéseinek tisztázására.

Az ortoészteres módszer alkalmazása még érdekesebb lehetőségeket nyit meg a szabályozott szerkezetű heteropoliszacharidok előállítása előtt, amelyek már régóta szükségesek számos vitás kérdés eldöntéséhez. E célból a diszacharidok ortoészter-származékainak a legegyszerűbb oligoszacharidokkal történő blokkpolimerizációját kell megvalósítani. Az általunk végzett első kísérletek azt mutatták, hogy ilyen szintézis csakugyan megvalósítható. Így előállítottuk és monomerként alkalmaztuk a melibióz ortoacetátját, amely a nemredukáló monoszacharid 6-os szénatomjánál szabad hidroxilt tartalmaz:



Az ortoészteres szintézis szokásos körülményei között feldolgozva ez a monomer egy olyan polimerfrakcióhoz vezetett, amelynek hidrolízise galaktózt és glu-



kózt adott. A perjodátos oxidáció, amelynél 1,97 mól perjodát fogyott és 0,99 mól hangyasav képződött, alátámasztja a kapott glükogalaktán 1—6 kötésű szerkezetét. Az előállított polimer szerkezetének szigorú igazolása most folyik laboratóriumunkban.

Jóllehet az előállított poliszacharidok termelése és molekulasúlya még nem nagy, az eredmények mégis azokat a tökéletesen új lehetőségeket mutatják, amelyek az ortoészteres módszer elé tárulnak, a homo- és heterostrukturájú

poliszacharidok szintézisénél. Ez a módszer valószínűleg lehetőséget nyújt majd az elágazó láncú poliszacharidok előállítására is.

Befejezésképpen hangsúlyozni szeretném, hogy a laboratóriumunkban kidolgozott ortoészteres glükozidálási módszer csak most kezd bevonulni a szintézisek praxisába. Mégis, preparatív alkalmazásának már az első példái széles körű lehetőségeiről tanúskodnak. Remélhetjük, hogy ez a módszer jelentősen kiszélesíti a szénhidrátkémia szintetikus módszereit, amelyek mindmáig csupán a Königs-Knorr reakció alkalmazására szorítkoztak.

Fordította HOLDERITH JÓZSEF

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

RÁDIÓFREKVENCIÁS ÉS MIKROHULLÁMÚ SPEKTROSZKÓPIA AZ ANALITIKAI KÉMIÁBAN*

HEDVIG PÉTER

a fizikai tudományok kandidátusa

(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1967. január 20-án

Az analitikai kémiában jól bevált spektroszkópiai módszereket az utóbbi időben a rádiófrekvenciás és a mikrohullámú tartományra is kiterjesztették. Az első ilyen lehetőséget a mikrohullámok technikájának gyors fejlődése teremtette meg. A molekulák rotációs és inverziós színképvonalai nagyrészt a milliméteres hullámok tartományába esnek; infravörös spektroszkópiával főként csak a magasabb rendű rotációs gerjesztési állapotok vizsgálhatók. Az első mikrohullámú színképet CLEETON és WILLIAMS [1] észlelte 1,25 cm hullámhosszon. Az ammóniamolekula néhány inverziós színképvonalát sikerült kimutatniok. Azóta több ezer molekula mikrohullámú rotációs-vibrációs színképét vizsgálták meg a 0,5 mm— 20 cm közötti mikrohullámú tartományban. A színképek alapján meghatározták a molekulák szerkezeti állandóit: a kötéstávolságokat és a kötési szögeket. Ezzel az analitikai alkalmazás előtt is megnyílt az út.

Az optikai spektroszkópia egyszerű kiterjesztésén kívül 1945-ben két új rádiófrekvenciás és mikrohullámú spektroszkópiai módszer született: az elektronspin-rezonancia (ZAVOJSZKIJ [2]) és a paramágneses magrezonancia (PURCELL, BLOCH [3]). Ezeket összefoglalóan mágneses rezonanciamódszereknek nevezik, mert az atomok, ionok és molekulák mágneses tulajdonságán alapulnak. A paramágneses magrezonancia az atommag, az elektronspin-rezonancia az elektron mágneses nyomatékának elektromágneses térrel való kölcsönhatását használja fel az atom, ion, ill. a molekula szerkezetére vonatkozó információ megszerzésére. A mágneses rezonanciamódszerek az utóbbi években az érdeklődés homlokterébe kerültek. Az elektronspin-rezonancia spektroszkópia (ESR) alapvető módszerré vált minden olyan folyamat vagy rendszer vizsgálatakor, ahol szabadgyökök vagy paramágneses ionok vannak. Különösen a fotokémiában, sugárkémiában és biokémiában használják sikerrel. Az ESR technikából fejlődött ki lényegében a kvantumelektronika is, amely molekuláris erősítők (maser), fénygenerátorok (laser) és atomórák, frekvenciaetalonok formájában fontos ipari jelentőségre tett szert.

* A Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság 1966. november 28-i ülésén elhangzott tudományterületi összefoglaló előadás.

A paramágneses magrezonancia (PMR) minden olyan molekula szerkezetének felderítésére alkalmas, amelyben paramágneses atommagok vannak. Mivel a magok túlnyomó részének van saját mágneses nyomatéka (azaz paramágneses), gyakorlatilag mindenfajta molekula szerkezete vizsgálható ezzel a módszerrel. Különösen jó eredményeket értek el a gyógyszeriparban előállított termékek elemzése terén, a sztereokémiai elemzésben és a biokémiában.

1951-ben DEHMELT és KRÜGER [4] új magrezonancia módszert fedezett fel: a mag kvadrupólrezonanciát (MKR). A spektroszkópiai energiaszinteket ebben az esetben aszimmetrikus töltéseloszlású atommagok és a molekula belső elektromos tere közötti kölcsönhatás alakítja ki. A rezonancia a molekula belső elektromos terének szimmetria-viszonyaitól, azaz a kötés ionos, ill. kovalens jellegétől függ. Analitikai alkalmazása meglehetősen korlátozott.

1. A mikrohullámú rotációs-inverziós spektroszkópia

A módszer gázhalmazállapotban használható molekulák szerkezetének meghatározására, valamint minőségi és mennyiségi elemzésre. A vizsgálandó gázon kb. 0,1 torr nyomáson mikrohullámokat bocsátanak át és az abszorpciót mérik a hullámhossz függvényében. Egyszerű kétatomos molekula forgási energiája pl.

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 \Theta} J(J+1), \tag{1}$$

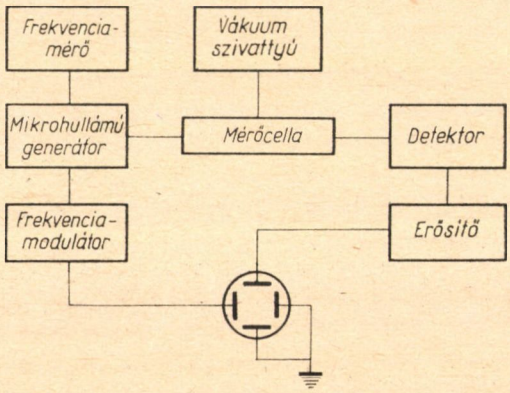
ahol J a forgási impulzusnyomaték kvantumszáma, Θ a molekula tehetetlenségi nyomatéka, h a Planck-állandó.

Az így előálló rotációs energiaszintek között mikrohullámokkal kényszerített átmeneteket lehet létrehozni; az eredmény az optikaihoz hasonló diszkrét, vonalas színkép. A színképvonalak helye a rotációs energiaszintek távolságától függ, ami az (1) összefüggés alapján egyenes kapcsolatban van a molekula Θ tehetetlenségi nyomatékával. Θ a molekulát alkotó atomok tömegeloszlásától, azaz a molekula szerkezetétől függ.

A rotációs energiaszintek kifejezése a valóságban az (1) összefüggésnél lényegesen bonyolultabb, mert a molekula forgását a vibráció és a centrifugális erő miatti alaktorzulás is befolyásolja. Mindenesetre minden egyes molekulatípusnak jól azonosítható és értelmezhető egyedi mikrohullámú színképe van.

Mikrohullámú színkép nemcsak abszorpcióban, hanem emisszióban is észlelhető. Ehhez olyan molekulanyaláb szükséges, amelyben több a gerjesztett molekula, mint az alapállapotú. A molekulák szétválasztását különleges elektrosztatikus lencsével végzik, és a gerjesztett molekulákban feldúsított nyalábot mikrohullámú üregrezonátorba viszik, ahol az a felesleges energiáját elektromágneses sugárzás formájában adja le. Az első emissziós mikrohullámú

molekulaspektrométert GORDON, ZEIGER és TOWNES [5] készítették 1954-ben, és ezzel megvetették a molekuláris kvantumelektronika alapjait. Az emissziós mikrohullámú molekulaszínképek felbontása lényegesen nagyobb, mint az abszorpciós színképeké. Az emissziós színképvonalak szélessége ugyanis elérheti a 0,1 Hz nagyságrendet, ami 50 GHz frekvencián $2 \cdot 10^{-9}$-es relatív felbontóképességnek felel meg. Abszorpciós üzemben a használt mikrohullámú generátorok frekvenciaingadozásai és egyéb technikai okok miatt legfeljebb 10^{-4}-es relatív felbontóképesség érhető el.



1. ábra. Mikrohullámú rotációs spektrométer vázlatos felépítése

Az emissziós mikrohullámú spektroszkópia technikája meglehetősen bonyolult. Molekulaszerkezetvizsgálatra és analitikai célokra ezért ma még kizárólag az abszorpciós módszert használják.

Az 1. ábrán abszorpciós mikrohullámú spektrométer elvi vázlata látható. A mikrohullámokat reflexklisztron generátor kelti és csőtápvonal továbbítja a mérőcellába. A mérőcella 1—2 mm hosszú, rendszerint négyszögkeresztmetszetű cső, amely a kényelmesebb elhelyezés és hűtés végett rendszerint fel van tekercselve. A mérőcellán áthaladó hullámokat kristálydetektor egyenirányítja és a kapott jelet különleges erősítőberendezés dolgozza fel. A színképet rendszerint papírszalagra rögzítik. A frekvenciát többnyire az ammónia inverziós vonalsorozataival hitelesítik.

A nagy érzékenység elérésére a mérendő gáztérbe váltakozó elektromos vagy mágneses teret is visznek, ami a Stark-, ill. Zeeman-effektus útján modulálja a mikrohullámokat. Az így kapott modulált jelet könnyebb erősíteni és feldolgozni. Az elektromos segédtérrel működő spektrométereket Stark-, a mágneses segédtérrel működőket Zeeman-modulációs spektrométereknek nevezik.

Technikai okokból egy berendezéssel csak viszonylag keskeny frekvenciasávot lehet átfogni. Különböző molekulák vizsgálatakor a sávváltás az egész mikrohullámú rész kicserélésével jár. Ez a technikai nehézség a fő oka annak,

hogy az MRS módszert rutinelemzésre egyáltalán nem használják, komplett kereskedelmi berendezés is alig van forgalomban.

A mikrohullámú spektrométerek jellemző érzékenysége (minimálisan kimutatható abszorpciós tényező)

$$\alpha_{min} \approx 10^{-9}\ cm^{-1}.$$

A felbontóképesség nagyságrendje 100 kHz, ami a centiméteres hullámsávban 10^{-5} relatív értéknek felel meg.

2. Elektronspin-rezonancia

Alapállapotban az atomok, ionok és molekulák többségének nincs mágneses nyomatéka, mert az elektronok mágnesesen páronként semlegesítik egymást. A következő főbb esetekben van gerjesztés nélkül is atomi, ion- vagy molekula mágneses nyomaték:

1. A klasszikus paramágneses anyagok, mint pl. a vascsoport és a ritkaföldfémek ionjai. A klasszikus paramágneses ionokban a párosítatlan elektron belső héjon van.

2. Szabad gyökök. Reakció közben felbomlott kémiai kötések a szilárd vagy cseppfolyós halmazállapotú anyagban stabilizálódnak. Az eredmény stabilis szabad gyök, amelynek párosítatlan vegyértékelektronja van.

3. Szilárd anyag kristályhibahelyeiben befogott elektronok (színcentrumok). Kristályok különböző típusú hibahelyeiben közelítőleg szabad állapotú elektronok, amelyeknek természetesen van mágneses nyomatékuk.

Mágneses nyomatékú atomok, ionok vagy molekulák erős mágneses térben a tér irányába igyekeznek rendeződni. A térrel párhuzamos és az azzal ellentétes rendeződés közötti energiakülönbség

$$\Delta E = g_s \mu_s H, \tag{2}$$

ahol g_s állandó, az ún. felbomlási tényező értéke szabad elektron esetén 2,00229, μ_s a Bohr-magneton, H a külső mágneses tér erőssége.

Adott hőmérsékleten a paramágneses atomok, ionok vagy molekulák csak egy része polarizálódik a H tér irányába. A polarizáció foka

$$p_0 = \frac{\Delta N}{N} \approx \frac{g_s \mu_s H}{2kT}, \tag{3}$$

ahol ΔN a H térrel párhuzamos és ellentétes beállású molekulák koncentrációkülönbsége, N az összes paramágneses molekulakoncentráció, k a Boltzmann-állandó, T az abszolút hőmérséklet.

Látható, hogy nagymértékű polarizációt alacsony hőmérsékleten nagy mágneses térerősséggel lehet elérni. Ha polarizált spinrendszerre (paramágneses atomok, ionok vagy molekulák összessége) elektromágneses sugárzás hat, akkor a ΔE energiakülönbségnek megfelelő frekvencián átmeneteket lehet indítani a párhuzamos és ellentétes beállásnak megfelelő energiaállapotok között. Az átmeneti valószínűség az egyensúlyi polarizációval (p_0) arányos.

A valóságban rendszerint nem egyetlen spinrendszer van jelen, hanem több. Még a paramágneses ionok esetén is legalább két spinrendszerrel kell számolni, az elektronok és a paramágneses magok rendszerével. A magok a H külső mágneses térben szintén polarizálódni igyekeznek. A lehetséges energiaállapotok száma a mag mechanikai impulzusnyomatékától, spinjétől függ. Abban az egyszerű esetben, ha egyetlen elektron egy I spinű maggal van kölcsönhatásban, az energiakülönbség (2) helyett a következő

$$\Delta E_s = g_s \mu_s H + a_I m_I, \tag{4}$$

ahol a_I az ún. hiperfinom felbomlási állandó, m_I az I magspintől függő kvantumszám, értékei

$$m_I = -I, \; -I+1 \ldots + I \tag{5}$$

($2I + 1$ számú érték).

A 2. ábrán példaképpen Mn^{2+} ionok mágneses felbomlása látható. Mivel a $^{55}_{25}Mn$ magspinje $I = 5/2$, a hiperfinom felbomlás kvantumszáma a következő értékeket veheti fel:

$$m_I = -5/2, \; -3/2, \; -1/2, \; +1/2, \; +3/2, \; +5/2.$$

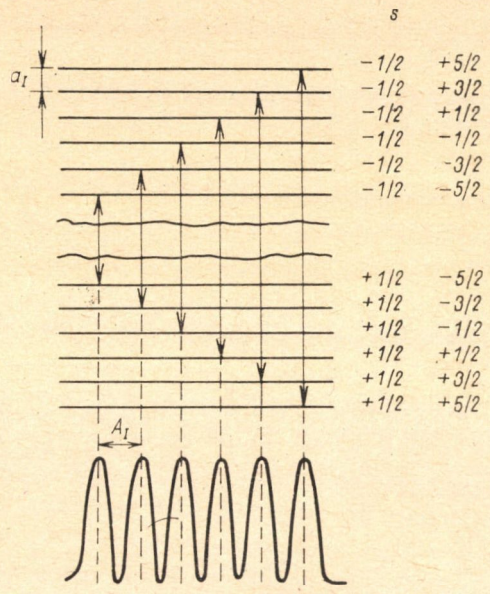
A lehetséges értékek száma tehát $2 \cdot 5/2 + 1 = 6$.

Mint a 2. ábrán látható, a két elektronspin-energiaszint ($-1/2$, $+1/2$) valóban 6—6 alszintre bomlik fel. A szintek egymástól való távolsága a_I.

Szabad gyökök esetén a párosítatlan elektron rendszerint több paramágneses atommaggal van kölcsönhatásban. Ennek megfelelően az energiaszintrendszer is bonyolultabb.

A polarizált elektron-magspin rendszert mikrohullámokkal besugározva, a 2. ábrán jelzett szintek közötti átmenetek energia-abszorpciót okoznak. Az így előálló elektronspin-rezonancia színképet technikai okokból nem a frekvencia, hanem a H polarizáló mágneses tér függvényében veszik fel. Egyetlen I spinű magspin-rendszerrel való kölcsönhatás esetén a rezonancia térerősség értékek

$$H_0 = \frac{h\nu_0}{g_s \mu_s} + A_I m_I, \tag{6}$$

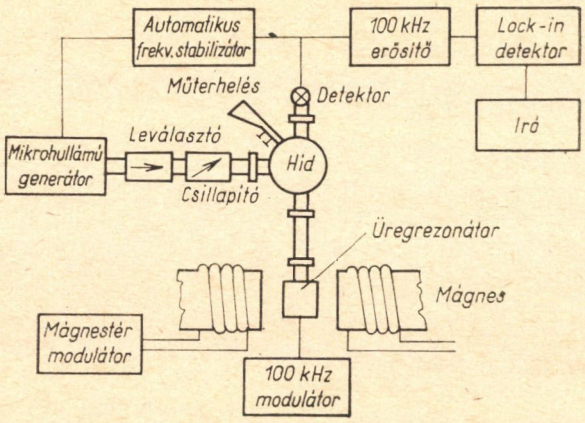


2. ábra. Mn^{2+}-ionok mágneses energiafelbomlása és elektronspin-rezonancia színképe. a_I lés A_I a hiperfinom felbomlási állandó energia, ill. mágneses térerősség egységekben

ahol A_I a hiperfinom felbomlási állandó mágneses térerősség egységekben (gauss) kifejezve.

A (6) egyenlet az (5) egyenlet figyelembevételével az elektronspin-rezonancia színképvonalak helyét és a vonalak számát adja meg. A színképvonalak alatti terület, az intenzitás, a rezonanciát adó spinkoncentrációtól függ. Ez elvi lehetőséget ad szabad gyökök szerkezetének meghatározására, sőt egyes esetekben mennyiségi elemzésre is.

Egy szokásos elektronspin-rezonancia spektrométer vázlatos felépítését a 3. ábrán mutatjuk be. A (3) egyenlet szerint a spinrendszer polarizációs foka,



3. ábra. Elektronspin-rezonancia spektrométer vázlatos felépítése

és így az ESR spektrumvonalak intenzitása akkor nagy, ha a hőmérséklet alacsony és a mágnestér, ill. a ν_0 rezonanciafrekvencia nagy. A kereskedelmi spektrométerek túlnyomó része ezért kb. 3000 gauss mágneses térrel 9000 MHz frekvencián (3,2 cm) dolgozik. A mikrohullámokat gondosan stabilizált reflexklisztron generátorral állítják elő. A nagyobb érzékenység elérésére mikrohullámú hidat és különleges erősítő berendezéseket használnak. A berendezés a színképet a mágneses tér függvényében papírszalagra rögzíti.

Egy átlagos ESR spektrométer jellemző adatai a következők:

Érzékenység	10^{11} spin/G, 10^{-8}mól/l
Felbontóképesség	1—5 10^{-5} 50—100 mG
Frekvencia	9000 MHz
Mágneses térerősség	3000 G
Vizsgálandó minta mennyisége	0,1 cm^3
Hőfoktartomány	1—1000 K°
Abszolút gyökkoncentráció mérés pontossága	$\pm$ 30%
Relatív gyökkoncentráció mérés pontossága	$\pm$ 5%

Szilárd, cseppfolyós és gáz halmazállapotú minták egyaránt vizsgálhatók. Lehetőség van reakciók közbenső termékeinek elemzésére is. Rövid élettartamú gyökös termékek is elemezhetők a rezonanciafrekvencia reciprokának megfelelő elvi határig (10^{-9} s).

3. Paramágneses magrezonancia

A rádiófrekvenciás spektroszkópiai módszerek közül kétségtelenül ez érte el az analitika terén a legnagyobb eredményeket. Ma már nemcsak a kutatólaboratóriumok nélkülözhetetlen eszköze, hanem egyes üzemi analitikai laboratóriumoké is.

A paramágneses magrezonancia elve az elektronspin-rezonanciáéval azonos, kísérleti technikája is hasonló. A különbség az, hogy nem elektronspinrendszert, hanem magspinrendszert kell erős mágneses térben polarizálni. Mivel a magok mágneses nyomatéka 2—3 nagyságrenddel kisebb, mint az elektronoké, a rezonancia létrehozásához azonos mágneses térerősségnél kisebb frekvencia szükséges. A rezonancia feltétele

$$h\nu_0 = g_I \mu_I (H_0 + H_l), \tag{7}$$

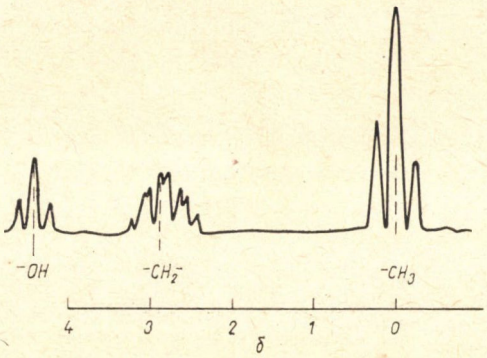
ahol g_I a magfelbomlási tényező, μ_I a mag mágneses nyomatékának kétszerese magmagneton egységekben mérve, H_0 a külső mágneses térerősség, H_l a minta belsejében kialakuló helyi járulékos mágneses tér, ν_0 a mérési frekvencia, h a Planck-állandó.

A paramágneses magrezonancia analitikai alkalmazását az teszi lehetővé, hogy a rezonanciavonalak helye nagymértékben függ a kérdéses mag környeze-

tétől. A molekula belsejének nagyon finom mágneses feltérképezéséről van itt tulajdonképpen szó, és ebben a műveletben az atommagok képezik a letapogató szondát. A magrezonancia színképvonalak a környezettől, azaz a kémiai szerkezettől függő eltolódását kémiai vonaleltolódásnak nevezik. A kémiai vonaleltolódás abszolút értéke a frekvenciával arányosan nő, relatív értékének nagyságrendje

$$\delta = \frac{\delta\nu}{\nu} \approx (0{,}1 - 300)\,10^{-6}. \qquad (8)$$

Megegyezés szerint a δ kémiai vonaleltolódás értékeket milliomodrész egységekben (p. p. m. = mg/kg) adják meg. A relatív vonaleltolódás az adott mag kémiai környezetére jellemző.



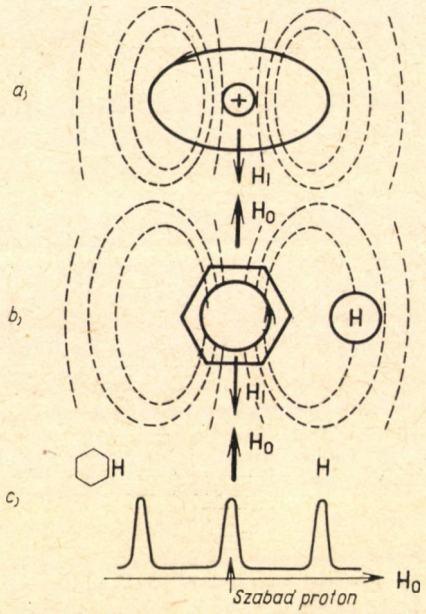
4. ábra. Vízmentes etanol protonrezonancia színképe

A vizsgálandó vegyületben rendszerint többfajta paramágneses atommag van jelen különböző kémiai környezetben: azaz több magspin-rendszer. A különböző magspin-rendszerek a molekula elektronjainak közvetítésével hatnak egymás magrezonancia színképére. Az eredmény a magrezonancia színképvonalak jellegzetes többszöröződése, az ún. spin-spin felhasadás. A kémiai vonaleltolódás és a spin-spin felhasadás egyidejű hatása hozza létre a molekulára egyedileg jellemző magrezonancia színképet. A 4. ábrán példaképpen a vízmentes etanol protonrezonancia színképét mutatjuk be. Az etanol protonjai háromféle helyzetben vannak: a metil-, a metilén- és a metincsoportban. Látható, hogy a helyi mágneses tér H_l az OH-csoportban a legnagyobb, a CH_3-csoportban a legkisebb. A különböző helyzetű protonok közötti spin-spin kapcsolat az egyes vonalakat továbbiakra bontja fel. Megfelelő elemzéssel pontosan meghatározható, hogy az adott protonrendszer (pl. a CH_3) mely más spinrendszerekkel van kapcsolatban, sőt a kapcsolat erősségéből is fontos következtetések vonhatók le.

A kémiai vonaleltolódás és a spin-spin kapcsolat olyan sok információt tartalmaz, hogy még bonyolult nagymolekulák szerkezete is biztonsággal

meghatározható. A módszer igen vonzó tulajdonsága az elméleti megalapozottság: a spin-spin kapcsolat és a kémiai vonaleltolódás összefüggése a molekula szerkezetével egzakt módon leírható.

A molekula belsejében kialakuló helyi mágneses tér eredetét az 5a, b, c ábra szemlélteti. A polarizáló mágneses tér hatására a hidrogénatomban olyan köráram indukálódik, amelynek mágneses tere a polarizáló térrel ellentétes. Ezt a jelenséget diamágneses árnyékolásnak nevezik: eredménye, hogy a



5. ábra. Diamágneses árnyékolás hidrogénatomban (a) és benzolgyűrűben (b). A spektrumvonalak eltolódását a (c) ábra szemlélteti

hidrogénatom magja helyén a ténylegesen ható H_{eff} mágnestér kisebb lesz, mint a H_0 polarizáló tér

$$H_{\text{eff}}(\text{hidrogén}) = H_0 - H_l.$$

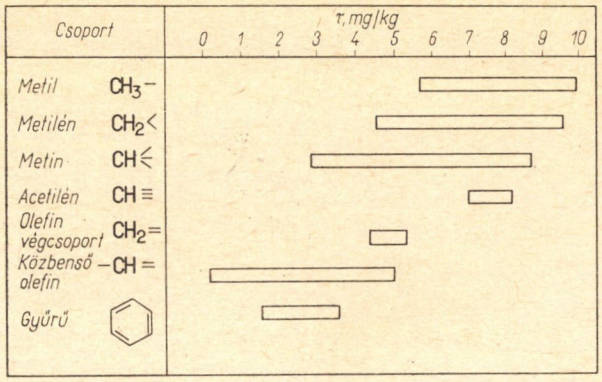
Ezt pozitív diamágneses árnyékolásnak nevezik, eredménye, hogy a mágneses tér függvényében felvett színkép a vártnál kissé nagyobb mágneses térerősségnél jelentkezik (l. az 5c. ábrát, pozitív vonaleltolódás).

Az 5b. ábrán a diamágneses árnyékolás egy másik határesetét szemléltetjük. Benzolgyűrű elektronfelhőjében a H_0 polarizáló mágneses tér hatására olyan áram indukálódik, amely a gyűrű belsejében ellentétes, külső részén pedig H_0-lal megegyező irányú. A gyűrűhöz csatlakozó csoportok, vagy atomok helyén ható tényleges mágneses tér tehát nagyobb, mint a H_0 polarizáló tér.

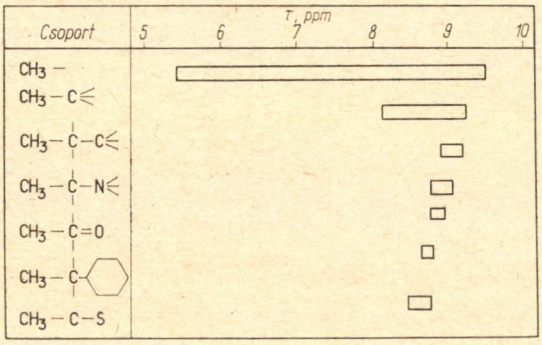
$$H_{\text{eff}}(\text{gyűrű}) = H_0 + H_l.$$

A megfelelő színképvonal tehát H függvényében felvéve a vártnál lényegesen előbb, kisebb mágneses térnél jelentkezik (l. az 5c. ábrát, negatív vonaleltolódás).

A fenti vázlatos meggondolásból következik, hogy a paramágneses magrezonancia színképvonalak helye az adott mag körüli elektronszerkezettől, tehát a kémiai környezettől függ. Technikai fogásokkal sikerült a magrezonancia spektrométerek felbontóképességét 10^{-8} nagyságrendig javítani.



6. ábra. Főbb szénhidrogén-csoportok protonrezonancia vonaleltolódás tartományai



7. *ábra.* CH_3—C—X csoportok protonrezonancia vonaleltolódás tartományai

A vonaleltolódások általában ennél több mint két nagyságrenddel nagyobbak. Ez szinte minden lényeges kémiai csoport azonosítását lehetővé teszi. A 6. és 7. ábrán néhány fontosabb csoport protonrezonanciájának vonaleltolódás tartományait mutatjuk be. A vonaleltolódások relatív értékét sok esetben megegyezés szerint a tetrametil-szilán $(CH_3)_4Si$ vonalához viszonyítják, ezt 10-nek veszik. A vonaleltolódás így

$$\tau = 10 - \frac{\delta\nu}{\nu}. \qquad (9)$$

Az értékeket mg/kg (ppm) egységekben adjuk meg.

Az újabb kereskedelmi spektrométerek az ismeretlen anyag színképét τ-ban előre kalibrált papírra regisztrálják. A főbb, szenet és hidrogént tartalmazó kémiai csoportok egyre szűkülő vonaleltolódás tartományok szerint rendszerezhetők. A vonaleltolódás tartományokat kísérletileg határozták meg. A 7. ábrán pl. a metilcsoport széles, mintegy 4 egységet átfogó tartományán belül lényegesen szűkebb résztartományok vannak aszerint, hogy a metilcsoporthoz milyen más atomok csatlakoznak. Ilyen elven tetszőleges mágneses nyomatékú magokat tartalmazó csoportok rendszerezhetők. Ezt a munkát eddig csak néhány, főleg szerves csoportra végezték el. Megfelelő spektrométer birtokában azonban az analitikus különösebb nehézség nélkül maga elkészítheti ezt a „térkép"-et az őt érdeklő sorozatra. A vonaleltolódás táblázatok birtokában az analitikai munka teljesen rutinszerűvé tehető.

A paramágneses magrezonancia technikája a nagy felbontóképesség követelménye miatt nem egyszerű. Különösen a polarizáló teret gerjesztő elektromágnes (vagy állandó mágnes) előállítása nehéz. Ez az oka annak, hogy a kereskedelmi készülékek nagyon drágák. A korszerű magrezonancia spektrométerek automatikus programozással működnek, kezelésük egyszerű. Rendszerint lehetőség van a mennyiségi elemzéshez szükséges integrálgörbék automatikus felvételére is. Egyszerűbb felépítésű molekulák esetén a színképek értékelése nem okoz gondot, puszta rátekintéssel elvégezhető a minőségi elemzés és az elektronikus integrátorral egyszerűen megállapítható a mennyiségi összetétel is.

Jellemző adatok:

Frekvencia	60 MHz vagy 100 MHz
Mágneses térerősség	10—20 kgauss
Érzékenység	10^{-2} mól/l proton
Felbontóképesség	10^{-8}—$5 \cdot 10^{-9}$
Vizsgálható anyagmennyiség	0,1—1 cm^3
Egy színkép felvételi ideje	1—30 perc

A jó felbontóképesség érdekében a mérendő anyagot oldatba kell vinni. Az elemzés szobahőmérsékleten végezhető. Magrezonancia mérhető szilárd halmazállapotban is, a felbontóképesség ebben az esetben azonban nem elegendő az elemzéshez. Újabban sikerült gázhalmazállapotú anyag magrezonanciáját is vizsgálni.

A nagyfelbontású paramágneses magrezonancia mérésekor az oldószert úgy választják meg, hogy lehetőleg ne legyen benne olyan mag, amelyre a vizsgálatot végzik. Ha az elemzés protonrezonancia alapján történik, akkor CCl_4, CS_2, $Cl_2C{=}CCl_2$, $CFCl_3$ vagy olyan egyéb oldószereket használnak, amelyekben nincs hidrogénatom. Olyan esetekben, amikor a mérendő anyag csak hidrogéntartalmú oldószerekben oldható, a hidrogént rendszerint deutériummal cserélik fel. Használatos pl. $CDCl_3$, $(CD_3)_2SO$, $(CD_3)_2NCDO$, D_2O stb.

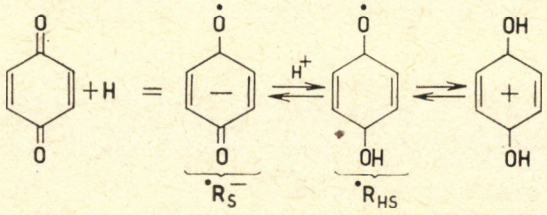
Egyetlen, hidrogént tartalmazó csoport a legtöbb esetben még nem jelent nehézséget, mert protonrezonancia vonala jól megkülönböztethető a mérendő anyag vonalaitól. Ha pl. az oldószerben csak gyűrű protonok vannak és alifás rendszereket kell elemezni, akkor a mágneses árnyékolás különbözősége miatt az oldószer vonala messze balra a kis mágneses térértékek felé tolódik el, és így a mérendő színképet nem zavarja. Az oldószer kiválasztásakor ügyelni kell arra is, hogy a mérendő anyag molekuláival ne legyen intermolekuláris hidrogén hídkötés, mert ez mintegy 0,2—1,0 mg/kg-nyi vonaleltolódást okozhat.

4. Alkalmazási lehetőségek

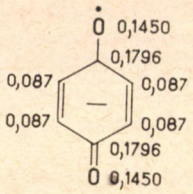
A rádiófrekvenciás és mikrohullámú spektroszkópia analitikai alkalmazási lehetőségei igen széles körűek és még távolról sincsenek kiaknázva. A lehetőségeket néhány kiragadott példával szemléltetjük.

4.1. Szemikinon gyökionok szerkezete

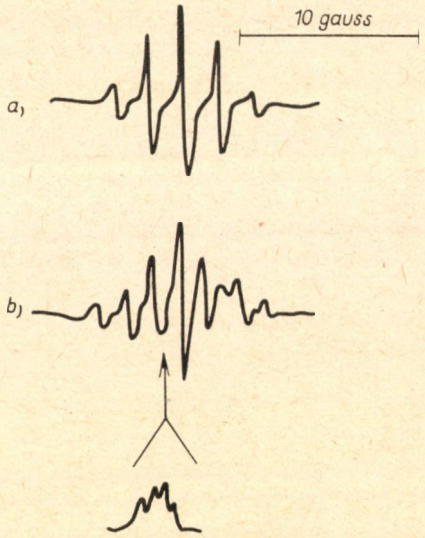
Az ESR technika alkalmazására klasszikus példa a kinonok redukciójakor képződő szemikinon gyökionok elemzése. A reakció a következő



Az R_S^- és $\dot{R}_{HS}$ gyökök szerkezetének felderítése csak az elektronspinrezonancia módszerrel lehetséges. Az $\dot{R}_S^-$ gyökion ESR színképe a 8. ábrán látható. Az 5 vonalból álló színkép könnyen értelmezhető: a párosítatlan elektron a gyűrű négy hidrogénatomjával egyenlő mértékű kölcsönhatásban van. Bár a gyököt jelképező pontot az oxigénhez rajzoltuk, az ESR színkép szerint a szabad kémiai kötést alkotó elektron az egész gyűrűre szétterül. A gyökelektron tartózkodási valószínűségét a molekula egyes helyein az ún. spinsűrűséggel jellemzik. Szemléletesen az elektron úgy képzelhető el, mint egy mágnesezett, töltéssel bíró felhő, amely az egész molekulára szétterül és sűrűségeloszlása a molekula szimmetria-viszonyaitól függ. Az ESR színképből meghatározott hiperfinom felbomlási állandókból a mágneses magok helyén levő spinsűrűség kiszámítható. Az $\dot{R}_S^-$ szemikinon gyökionra [6]

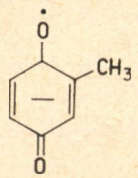


Látható, hogy a molekula szimmetriájának megfelelően a négy gyűrű-proton helyén kisebb, a két oxigénen pedig nagyobb a spinsűrűség. Az oxigénhez csatlakozó szén helyén a spinsűrűséget a mágneses ^{13}C atomokkal való kölcsönhatásból határozták meg.

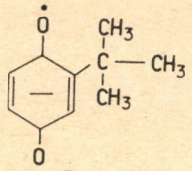


8. ábra. 1,4-benzoszemikinon (a) és 2-tolu-1,4-benzoszemikinon (b) gyökion elektronspin-rezonancia színképe

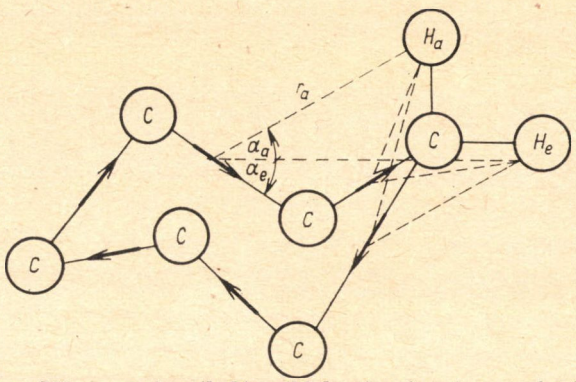
Az $\dot{R}_S^-$ gyökion egyes gyűrű-hidrogénjeit más csoportokkal helyettesítve az ESR színkép erősen változik. A 8b. ábra a 2 tolu-1,4 benzo-szemikinon gyökök színképét mutatja



A metilcsoport 3 hidrogénjével való kölcsönhatás erősen megváltoztatja a hiperfinom felbomlást, 5 vonal helyett 7 észlelhető. A gyökelektron tehát a metilcsoport hidrogénjét is „lefedi". Érdekes, hogy butil helyettesítésekor is észlelhető kölcsönhatás a gyökelektron és a butil-protonok között



A butil-protonok okozta hiperfinom felbomlás nagyságrendje 0,5 gauss. A hiperfinom kölcsönhatás itt nem részletezhető elmélete szerint ez azt jelenti, hogy a páratlan elektron spinsűrűsége a butil-protonok helyén is számottevő.



9. ábra. Mágneses árnyékolás ciklohexán típusú vegyületekben

A fenti példa alapján elképzelhető, hogyan lehet az ESR technikával mintegy feltérképezni a gyökelektron sűrűségeloszlását a molekulán belül. Ez a sűrűségeloszlás, azaz az ESR színkép, a gyökre egyedileg jellemző, és így az ESR módszer egyedülálló lehetőséget teremt szabad gyökök elemzésére.

Az ESR technika alkalmazásának két évtizede alatt számtalan szabad gyök színképét felvették és értelmezték. Az ilyen gyökök meghatározása a színkép alapján nem nehéz feladat. A hiperfinom kölcsönhatás elmélete alapján új gyökképződmények színképe is értelmezhető.

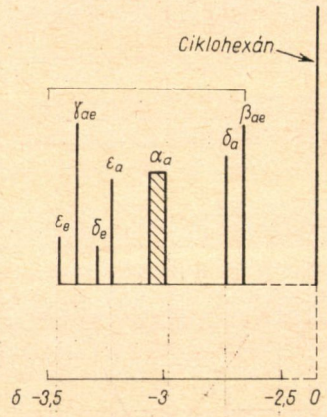
Gyökkoncentráció mennyiségi mérésére is lehetőség van, a pontosság azonban technikai okok miatt meglehetősen korlátozott. Az ismeretlen koncentrációt ismert stabilis paramágneses ionkoncentrációhoz viszonyítják. Etalon-anyagként főleg paramágneses sókat ($CuSO_4$, $MnCl_2$, $MnSO_4$ stb.) használnak.

4.2. Sztereokémiai elemzés protonrezonanciával

4.2.1. Hexaklór-ciklohexán

Atommagok mágneses árnyékolása nemcsak a szomszédos atomok minőségétől és kötéstípusától, hanem térbeli helyzetüktől is függ. A térbeli szerkezettől függően a molekulák nem minden irányban mágnesezhetők egyformán. A mágnesezhetőség irányfüggése, anizotrópiája, a magrezonancia színképben is megmutatkozik: azonos összetételű, különböző térbeli szerkezetű molekuláknak különböző magrezonancia színképük van.

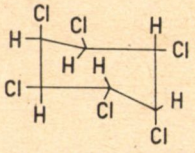
A mágneses anizotrópia szemléltetésére a 9. ábrán egy ciklohexán-típusú molekula egyik térbeli alakzatát ábrázoltuk. A külső mágneses tér által indukált áramokat a C—C kötések közötti mágneses dipólusokkal helyettesíthetjük. Az axiális H_a és ekvatoriális helyzetű H_e protonokra láthatóan a dipólusok eredő mágneses tere hat, ez okozza a vonaleltolódást. Mivel a mágneses dipólus tere nemcsak a távolságtól, hanem az irányítástól is függ, a ténylegesen ható mágneses tér az axiális és az ekvatoriális hidrogénatomok helyén



10. ábra. Hexaklór-ciklohexán sztereo-izomerek protonrezonancia vonaleltolódásai. Az *a* illetőleg *e* indexek az axiális, ill. ekvatoriális helyzetű protonokra vonatkoznak

különböző lesz. Ciklohexánban ezt a különbséget nem lehet észlelni, mert az axiális és ekvatoriális protonok a mérési frekvenciánál gyorsabb ütemben cserélnek helyet. Ha azonban egyes hidrogéneket pl. klóratommal helyettesítünk, akkor a molekula szimmetriája megbomlik és különválnak a sztereoizomer alakzatok. A 10. ábrán a hexaklór-ciklohexán különböző sztereo-izomerjeinek protonrezonancia vonaleltolódását szemléltetjük. Látható, hogy az eltolódások elég nagyok az izomerek kényelmes azonosításához.

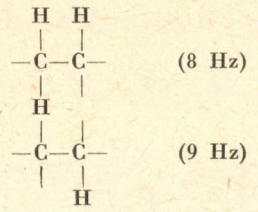
Az ε-izomer pl. a következő:

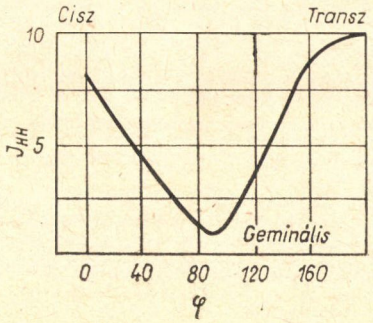


Mint a fenti képletből is látható, az ε izomer axiális helyzetű protonjainak ε_a vonala a tiszta ciklohexánéhoz közelebb esik, mint az ekvatoriális protonok ε_e vonala. Az axiális és ekvatoriális helyzetű protonok közötti vonaleltolódás jól mérhető [7].

Nemcsak a kémiai vonaleltolódás, hanem a mágneses magok közötti spin-spin kapcsolat is nagymértékben függ a térbeli helyzettől. A szomszédos

axiális és ekvatoriális helyzetű protonok között pl. nagyon kicsiny a spin-spin kapcsolat, míg az azonos kötések között viszonylag nagy. A 11. ábra pl. két szomszédos szénatomhoz c atlakozó hidrogénatomok közötti spin-spin kapcsolat mértékét ábrázolja a kötési szög függvényében. A spin-spin kapcsolat mértékét Hz-ben adják meg, ez a színképből közvetlenül meghatározható. Látható, hogy cisz és transz helyzetben a spin-spin kapcsolat nagy:





11. ábra. H—C—C—H csoport protonjai közötti spin-spin kapcsolat függése a kötési szögtől

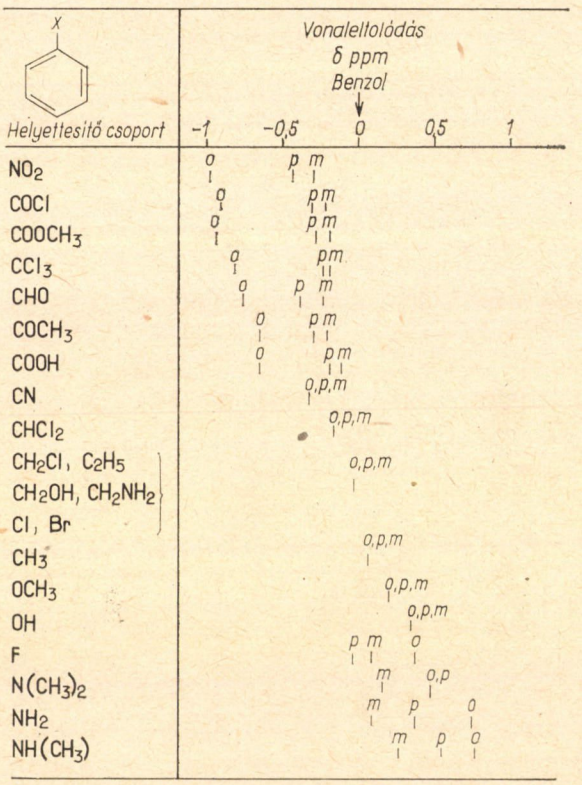
míg 90°-ra kifordított, elcsavart helyzetben csaknem nulla.

A kémiai vonaleltolódás és a spin-spin kapcsolat függése a térbeli szerkezettől szinte minden esetben lehetővé teszi a sztereo-izomerek azonosítását. Az eltolódások és a spin-spin kapcsolatok elméleti úton is számíthatók. Olyan molekulák, kötéscsoportok elemzésére is lehetőség van tehát, amelyekre még nem közöltek táblázatokat.

4.2.2. Benzolszármazékok

A benzolgyűrűhöz csatlakozó protonok mágneses árnyékolása, mint láttuk, negatív, azaz a gyűrűáram mágneses tere a protonok helyén egyirányú a külső polarizáló mágneses térrel. A gyűrűhidrogének helyettesítése megváltoztatja a gyűrűáramot és így a protonrezonancia vonalak eltolódását is. A helyettesítő csoporttól függően a helyettesítéshez képest orto-, meta- és para-protonok vonaleltolódása rendszerint különböző. A 12. ábrán néhány egyszeres helyettesítéssel nyert benzolszármazék gyűrű-protonjainak vonal-

eltolódását ábrázoltuk. A helyettesítő csoportokat elektronelszívó, ill. elektronátadó tulajdonságuk szerint csoportosítottuk. A vonaleltolódás értékek a tiszta benzolra ($\delta = 0$) vonatkoznak. Látható, hogy a gyűrű-protonok mágneses árnyékolása közvetlenül összefügg a helyettesítő csoport elektronátadó, ill. elszívó tulajdonságaival. Erősen elektronfelvevő csoportok, mint pl. az NO_2, COCl nagy negatív, elektronátadók ($NHCH_3$, NH_2) nagy pozitív vonaleltolódást okoznak és az orto-, meta- és para-helyzetű protonok közötti vonal-



12. ábra. Egyszeresen helyettesített benzolszármazékok gyűrű-proton vonaleltolódásai. Az o, p, m, az orto-, para-, ill. meta-helyzetű protonokra vonatkozik

eltolódás is nagy. A 12. ábra alapján világos, hogy a benzolszármazékok nagyrésze egyszerűen a gyűrű-protonok vonaleltolódása alapján azonosítható. A spin-spin kapcsolat és a helyettesítő csoportban levő mágneses magok vonalaira sokszor nincs is szükség. Kétséges esetben az adatok bőven elegendő információt adnak a döntéshez. A semleges csoportok, mint a CH_2Cl, C_2H_5, CH_2OH, CCH_2NH_2, Cl, Br gyűrű-proton vonalai ugyanott jelentkeznek, mint pl. a tiszta benzolé. A helyettesítő csoportban levő protonok vonalai azonban a pozitív árnyékolás miatt messze a gyűrű-proton vonaltól jobbra jelentkeznek.

Fluorbenzolszármazékok esetén előnyösebb a fluor-magrezonancia színképet felvenni, ez a legtöbb kereskedelmi spektrométerrel lehetséges. A fluormagok kémiai vonaleltolódása és spin-spin kapcsolata általában lényegesen nagyobb, mint a protonoké, az elemzés tehát még könnyebben elvégezhető. A nagy vonaleltolódás értékek azt is lehetővé teszik, hogy többszörös helyettesítéssel nyert fluorbenzolszármazékok fluor-rezonancia vonalainak eltolódását képletből számítsuk ki. A fluoratomhoz képest meta-helyzetű helyettesítésekre pl. a vonaleltolódás [8]

$$\delta(\text{meta}) = -5{,}83 \sum_{k=1}^{N} \sigma_k(\text{i}) + 0{,}20,$$

ahol σ_k(i)-adik helyettesítő csoport ún. indukciós Hammett-féle tényezője, amely táblázatokban megtalálható, N a helyettesítő csoportok száma, a tiszta fluor-benzolhoz viszonyított vonaleltolódás.

Para-helyzetben a megfelelő formula bonyolultabb, mert a vonaleltolódást a gyűrű π elektronjainak helyi mágneses tere is megszabja. A π elektronok hozzájárulását a σ(r) ún. rezonanciás Hammett-tényezővel veszik figyelembe. A vonaleltolódás

$$\delta(\text{para}) = 5{,}83 \sum_{k=1}^{N} [\sigma_k(i) - 18{,}80\, \sigma_k(r)] + 0{,}80.$$

Mivel σ(i) és σ(r) tényezők rendszerint egyértelműen jellemzik a helyettesítő csoportot, az elemzés egyszerűen a fluor-rezonancia vonal eltolódásának méréséből áll. Kétséges esetben a spin-spin kapcsolat és a protonrezonancia színkép ad bőségesen elegendő információt.

Az itt megadott néhány példa csak egy-egy érdekes lehetőséget mutat meg. A lehetőségek szinte korlátlanok. Az ajánlott irodalomban főleg hidrogén, fluor, ^{13}C, foszfor, bór és néhány egyéb magrezonancia vonaleltolódásaira találhatók részletesen kidolgozott példák. Nagyon sok magra csak szórványosan található egy-egy utalás az irodalomban.

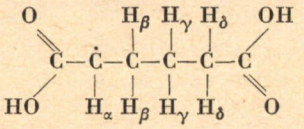
5. Újabb eredmények

Az utóbbi években a rádióspektroszkópiai módszer mind mérési eredmények, mind pedig technikai téren jelentősen tovább fejlődött. Az elektron-spin-rezonancia spektroszkópiában bevezették a színkép akkumulációs technikát. Ezzel mintegy másfél nagyságrenddel növelhető volt a módszer érzékenysége. A színkép-akkumulátor lényegében kisméretű elektromos számítógép: a felvett színképet elektromos impulzusokká alakítja át és ezt mágneses memóriaegységekben tárolja. Így lehetőség van arra, hogy egy színképet többször fel-

véve és a kapott színképet elektronikusan összeadva, jelentős jel/zaj arány növekedést érjenek el. A színkép-akkumulátor bonyolult színképek elemzésére és a színképvonalak integrálására is jól használható, és így jelentősen megkönnyíti szabad gyökök mennyiségi elemzését. Az utóbbi években kvantumelektronikai áramkörök (maserek) felhasználásával is próbálkoztak elektronspin-rezonancia spektrométerek érzékenységének növelésére, egyszerű megoldást azonban még nem sikerült találni.

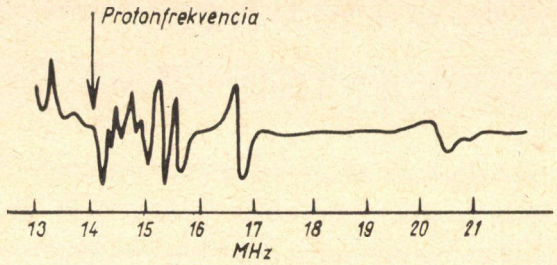
Jelentős technikai eredmény, hogy a FEHÉR [9] által korábban felfedezett elektron-mag kettősrezonanciát az utóbbi időben sikerült szilárd anyagban stabilizálódott szabad gyökök elemzésére felhasználni. Az elektron-mag kettősrezonancia a hiperfinom kölcsönhatáson alapul. A vizsgálandó anyagot egyszerre két nagyfrekvenciás tér hatásának teszik ki: az egyik elektron-spin átmeneteket, a másik mag-spin átmeneteket hoz létre. A mikrohullámú, elektron-spin átmeneteket gerjesztő frekvenciát rögzítik, a második mag-spin átmeneteket gerjesztő frekvenciát (10—30 MHz) pedig lassan változtatják állandó polarizáló mágneses tér mellett. Az elektronspin-magspin kölcsönhatás miatt a magspin átmenetek megváltoztatják az elektronspin-rendszer polarizációját; a mikrohullámú rendszerben tehát abszorpciós színképvonalak jelennek meg. A módszer felbontóképessége csaknem akkora, mint a magrezonancia spektroszkópiáé, érzékenysége pedig az elektronspin-rezonancia spektroszkópiáét közelíti meg. Elektron-mag kettősrezonanciát régebben csak nagyon alacsony (cseppfolyós hélium) hőmérsékleten sikerült mérni, az utóbbi időben azonban egy impulzusos módszer kidolgozásával szobahőmérsékletű mérésekre is lehetőség nyílt [10].

A kettősrezonancia új technikájának alkalmazására példaként röntgensugárzással kezelt adipinsavban képződött gyökök elektron-mag kettősrezonancia színképét mutatjuk be KWIRAM [11] mérései alapján. A gyök szerkezete a következő



Közönséges ESR módszerrel csak az α és a β helyzetű protonoktól származó felbomlás észlelhető. A kettősrezonancia színkép, mint a 13. ábrán látható, a γ és δ helyzetű protonoktól származó felbomlást is megmutatja; a gyök tehát kétséget kizáróan azonosítható.

A mágneses magrezonancia technikája is jelentősen fejlődött az utóbbi években. Új, automatikusan regisztráló, egyszerűen kezelhető spektrométerek jelentek meg. A színképek értékelésére egyre szélesebb körben használnak elektronikus számítógépeket. Nagy előrelépést jelentett a mag-mag kettősrezonancia módszerek kifejlesztése, mert ez a sokszor bonyolult, sok vonalból



13. ábra. Besugárzott adipinsav egykristály elektron-mag kettősrezonancia spektruma KWIRAM [11] nyomán

álló színképek értékelését lényegesen leegyszerűsíti. A mag-mag kettősrezonancia különböző magspin-rendszerek közötti kölcsönhatáson alapul. Ezt a kölcsönhatást, mint említettük, a molekula elektronfelhője közvetíti, tehát függ a molekula szerkezetétől. Az ebből eredő spin-spin felbomlás erősen bonyolítja a színképet. A mag-mag kettősrezonancia technika lényege az, hogy két spinrendszer közötti spin-spin kölcsönhatás erős második rádiófrekvenciás térrel megszüntethető, mintegy szétkapcsolható, és így a megfelelő spin-spin felhasadás eltűnik. Több rádiófrekvenciás segédtérrel a különböző magspin-rendszerek (funkciós csoportok) közötti spin-spin kölcsönhatás páronként szétválogatható és elkülöníthető a kémiai vonaleltolódástól. Analitikai munkában különösen jelentős ez a módszer, mert több anyag jelenlétekor a színképvonalak azonosítását lényegesen megkönnyíti.

A színkép-akkumulációs technika magrezonancia spektrométerek érzékenységének növelésére is használható. Átlagos kereskedelmi magrezonancia spektrométerhez színkép-akkumulátort kapcsolva, a megadott 10^{-2} mól/l protonkoncentráció határ $5 \cdot 10^{-4}$ mól/l-re csökkenthető.

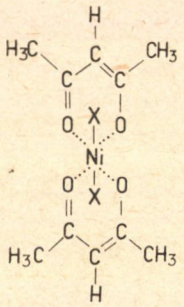
Az analitikai kémiai felhasználás szempontjából nagyon lényeges az az előrehaladás, amelyet különböző vegyületek magrezonancia színképének elemzésében elértek. Jelentősen bővült a kémiai vonaleltolódás-diagramok száma is [12].

A következőkben néhány kiragadott példán adunk ízelítőt a rádióspektroszkópia legújabb eredményeiről.

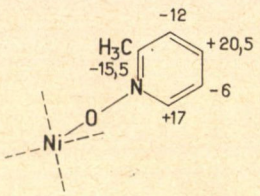
5.1. Koordinációs komplexek vizsgálata magrezonanciával

A nagyfelbontású magrezonancia módszer koordinációs komplexekben spinsűrűségek mérésére is alkalmas, mert a páratlan elektron- és az atommagok kölcsönhatása megváltoztatja az elektronsűrűséggel „lefedett" magok kémiai vonaleltolódását. A molekula mágneses szimmetriájától függően egy irányítástól független (ún. kontakt) vonaleltolódás és egy irányfüggő (pszeudo-kontakt) vonaleltolódás különböztethető meg. A mért vonaleltolódásból a spinsűrűségek számítással határozhatók meg.

A módszer elvben szabad gyökök vizsgálatára is alkalmas volna, a magrezonancia módszer viszonylag kis érzékenysége miatt azonban csak különlegesen nagy gyökkoncentrációk esetén lehet használni. Yu. N. Molin [13] újabban a következő típusú koordinációs komplexek magrezonanciás elemzését végezte el:



X különböző aromás vegyületet jelent, melyek protonrezonancia-vonalainak eltolódása alapján megállapították, hogy a páratlan elektron a gyökkoncentrációhoz hasonló erősen delokalizált állapotban van. Egy példa a spinsűrűségek eloszlására a következő:



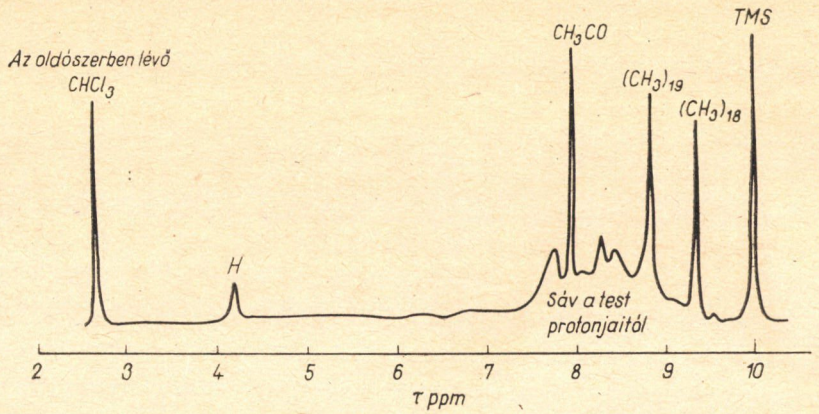
A gyűrű hidrogénatomjai helyére írt számok a Ni páratlan elektronjának sűrűségére jellemzők. A páratlan elektron tehát erősen delokalizált, az egész gyűrűre szétterül, sőt a gyűrűhöz csatlakozó metilcsoport hidrogénjeivel is kölcsönhatásban van. Ez a delokalizáció egymagában is érdekes, különösen a komplex reakcióképességével kapcsolatosan. Igen érdekes eredmény, hogy koordinációs komplex és hasonló elektronszerkezetű szabad gyök spinsűrűség eloszlása azonos.

A páratlan elektron spinsűrűségének a protonrezonancia vonaleltolódására gyakorolt hatása tehát új elvi lehetőséget nyújt bonyolult komplexszerkezetek elemzésére.

5.2. Magrezonanciás elemzés a gyógyszerkémiában

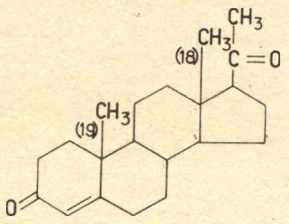
A legnagyobb, gyakorlati szempontból érdekes eredményt a rádiófrekvenciás spektroszkópia a gyógyszerkémiai termékek elemzésében érte el. A gyógyszer-

kémiában használt bonyolult felépítésű molekulák elemzése a klasszikus módszerekkel igen nehéz. A magrezonancia spektroszkópia kiváló tulajdonságai itt érvényesülnek igazán. Példaképpen a 14. ábrán *progeszteron* protonrezonancia színképét mutatjuk be. Az anyagot deutériumozott kloroformban oldották; a visszamaradó $CHCl_3$ egyetlen éles vonala, a tetrametil-szilán (TMS)-hez viszonyított mintegy $\tau = 2{,}8$ vonaleltolódásnál a mért színképtől jól különválik.



14. ábra. Progeszteron protonrezonancia színképe

A szteroid vázában levő protonok a molekula viszonylag kis mozgási szabadsága miatt széles sávot alkotnak, ebből emelkedik ki a két metilcsoport és a CH_3CO csoport éles vonala. A molekula szerkezete a következő:



R. F. ZÜRCHER [14] igen sok szteroid vizsgálata alapján kimutatta, hogy a 18 és 19 helyzetű két metilcsoport vonala, amely a csoportok forgása miatt mindig kiemelkedik a sávból, minden esetben elegendő a szteroid azonosításához. Az oldalcsoportok és jelen esetben a kettőskötéshez csatlakozó hidrogén vonala ($\tau = 4{,}2$) már csak ellenőrzéshez szükséges.

A 18 és 19 helyzetű metilcsoportok vonaleltolódásának érzékenységére jellemző, hogy pl. a 3,17-dioxo-5α-Δ^1-androsztén és 3,17-dioxo-Δ^4-androsztén 19 helyzetű metilcsoportjának vonala között jól mérhető 0,173 mg/kg-os vonaleltolódás van. A két vegyület között csupán a kettőskötés helyzetében van különb-

ség. A szteroidok példája a paramágneses magrezonancia módszer nagy szelektivitását is szemlélteti. A sok felhasználható paraméter közül egyetlen is elegendő a molekula azonosítására, a többi ellenőrzésként használható fel. A korszerű kereskedelmi spektrométerek felbontóképessége megközelíti a 10^{-3} mg/kg protonrezonancia vonaleltolódás értéket. A kísérleti adatok szerint az egyes szteroidok vonaleltolódásai ennél legalább egy nagyságrenddel nagyobbak, a molekulák tehát kényelmesen szétválaszthatók. Kétség esetén még a következő egyéb paraméterek használhatók fel:

a) A kettőskötéshez kapcsolódó hidrogén vonaleltolódása.

b) Az oldallánc csoportjainak vonaleltolódása és spin-spin felbomlása.

c) Egyéb magok rezonancia színképének felvétele, mint pl. ^{13}C, ^{17}O.

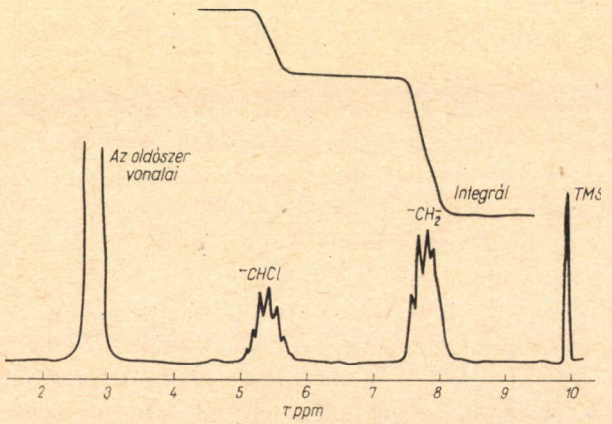
d) A molekula részleges deutériumozása.

Ezekre a módszerekre azonban csak különleges szerkezetvizsgálati problémák vizsgálatakor van szükség.

A magrezonancia elemzés számtalan előnye miatt az újabb időkben a gyógyszerkémia alapvető elemzési módszerévé vált. Nagyobb gyógyszergyárak rendszeresen mellékelik termékeikhez a magrezonancia színképet, amely olyan pontosan jellemzi a terméket, mint az ujjlenyomat az embert.

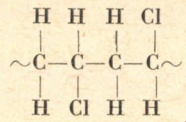
5.3. Műanyagok elemzése

A nagyfelbontású magrezonanciát az utóbbi években polimerek és kopolimerek elemzésére is használják. A 15. ábrán példaképpen kereskedelmi poli(vinil-klorid) protonrezonanciás színképét mutatjuk be. A színkép bal oldalán



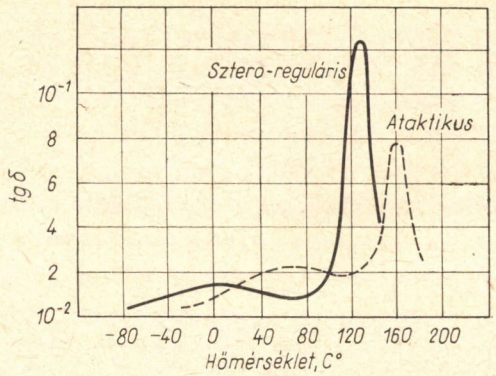
15. ábra. Poli(vinil-klorid) protonrezonancia színképe az integrálgörbével

látható vonalcsoport az oldószer (o-diklór-benzol) gyűrű-protonjaitól származik, ez a fő színképet nem zavarja. A polimer szerkezete



A molekulában két proton-spin-rendszer van, a $-CH_2$ és a $-CHCl$ csoportok rendszere, a színképben ennek megfelelően két vonalcsoport van. A csoportok felbomlása a spin-spin kapcsolattól ered. A csoportok relatív számaránya az integrálgörbéből közvetlenül megkapható [15].

Polimerek elemzésekor elsősorban az egyes csoportok térbeli elhelyezkedése, a polimer molekula takticitása jelent fontos problémát. A magrezonancia



16. ábra. Sztereo-reguláris és ataktikus poli-(butil-metakrilát) dielektromos színképe MIHAJLOV [16] nyomán

módszer ilyen kérdések vizsgálatára is lehetőséget nyújt, a kapott színképek elemzése azonban kissé nehezebb. A legújabb időkben modellvegyületek felhasználásával sikerült néhány fontos műanyag sztereokémiai elemzését elvégezni.

A műanyagkémia másik fontos analitikai problémája a kopolimerek szerkezetével kapcsolatos. Nincs ugyanis egyértelmű módszer annak eldöntésére, hogy egyes többalkotós polimerrendszerek kopolimerek vagy csak keverék polimerek-e, azaz van-e a kétfajta polimerlánc között elsődleges kémiai kötés. A magrezonancia ennek eldöntésére is ad elvi lehetőséget, bár ez a kérdés még nincs kidolgozva.

Az érdekesség kedvéért megemlítjük, hogy a rádióspektroszkópia legrégibb, az utóbbi időkben újra az érdeklődés középpontjába került módszere, a dielektromos spektroszkópia is alkalmas egyes polimertípusok takticitásának vizsgálatára. A 16. ábrán példaképpen poli(butil-metakrilát) dielektromos színképét ábrázoltuk a hőmérséklet függvényében MIHAJLOV és BURSTEIN mérései alapján [16]. A sztereoreguláris polimer dielektromos abszorpciós maximuma, mint látható, lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten van, mint az ataktikus polimeré.

A nagyfelbontású magrezonancia még viszonylag új módszer, felfedezése óta csak 15 év telt el, és csak az utóbbi 5—6 évben terjedt el szélesebb körben a kémiai analitika különböző területein. A lehetőségek még távolról sincsenek felderítve.

5.4. Rövidéletű reakciótermékek elemzése

Reakciók közbenső termékeinek elemzése menet közben, a reakció megzavarása nélkül, régi és a klasszikus elemzési módszerekkel megoldhatatlan probléma. Az elektronspin-rezonancia és a magrezonancia technikájának továbbfejlesztése az utóbbi években erre is jó lehetőséget biztosított. Gyökös közbenső termékek elemzésére a reakcióelegyet elektronspin-rezonancia spektrométer üregrezonátorán áramoltatják át. A komponensek összekeverését közvetlenül a rezonátorba való betáplálás előtt végzik. Ily módon kitűnő felbontóképességgel és érzékenységgel mind gáz, mind cseppfolyós halmazállapotú gyökök kvantitatíve is elemezhetők. Hasonlóan jó eredményre vezettek a fotokémiai és sugárkémiai reakciók közben keletkező gyökök elemzésére vonatkozó kísérletek is. A sugárkémiában és a fotokémiában ezért az utóbbi években az elektronspin-rezonancia nélkülözhetetlen, alapvető módszerré vált. A közbenső gyökök szerkezete ténylegesen csak ezzel a technikával vizsgálható.

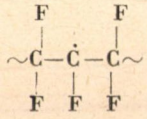
A közbenső gyökök kimutatására példaként a következő redoxi-rendszert említjük meg:

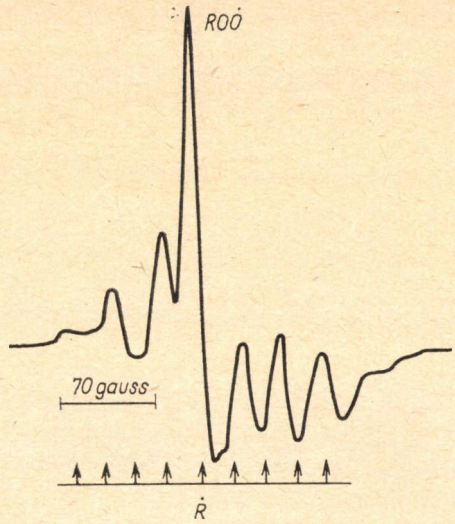
$$Ti^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Ti^{4+} + OH^- + H\dot{O}$$

$$H\dot{O} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + H\dot{O}O\cdot$$

A rövidéletű HȮ és HOȮ gyökök jelenlétét Fischer és Giacometti [17] az átáramlásos ESR technikával valóban ki is mutatta. A kapott színkép mindössze két vonalból áll, így a termékek relatív koncentrációja is kényelmesen meghatározható volt. Hasonló rendszerekben egyéb, pl. $\dot{C}H_3$ közbenső gyököket is kimutattak ESR módszerrel.

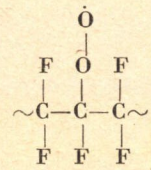
Az ESR módszer szelektivitása nem olyan jó, mint a magrezonancia módszeré. Oldatban még elég jól megkülönböztethetők egymástól együtesen jelen levő, különböző szerkezetű gyökök, szilárd fázisban azonban a vonalak kiszélesedése miatt erre csak néhány esetben van lehetőség. A 17. ábrán példaképpen sugárkémiai ojtási reakció közben poli-(tetrafluor-etilén)-ben képződött gyökök ESR színképét mutatjuk be. A színkép elemzése alapján megállapítható, hogy kétfajta gyök van jelen; az egyik a polimerláncon keletkező fluoro-karbon gyök





17. ábra. Peroxi-ROȮ és fluorokarbon-Ṙ gyökök ojtásos kopolimerizáció közben [18]

Ez adja a 9 vonalból álló színképet. A másik gyöktípus oxidálás útján képződött



Ez a gyök adja a színkép közepéből kiemelkedő éles, egyetlen vonalat [18].

Az ESR módszert az utóbbi években sugárkémiai reakciók közben keletkezett gyökös termékek elemzésére is felhasználják. Ehhez a spektrométert nagyteljesítményű elektrongyorsítóval építették egybe és a gyökök elemzését a besugárzással egyidőben végezték el. Ezzel a módszerrel jól vizsgálható a bonyolult sugárkémiai reakciók közben képződött gyökök szerkezete.

Hasonló méréseket ultraibolya sugárzással már régóta végeznek: a spektrométer üregrezonátorába kvarcablakon bevezetett fénnyel indított reakciók közben képződött gyökök viszonylag kényelmesen és pontosan elemezhetők. A fotokémiában az elsődleges gyökök elemzését gyakran igen alacsony hőmérsékleten (1—4 K°) végzik. Ilyenkor a mérendő anyagot inert gáz matrixba (argon, xenon) viszik és zafírrúdra csapatják ki. Ezzel a módszerrel szilárd halmazállapotban is jó felbontást érnek el [19].

Gáz halmazállapotú gyökös reakciótermékek elemzésére is lehetőség nyílt újabban az ESR technika fejlesztése során. Itt is új technikai megoldást vezettek be: az elektromos dipól ESR technikát. A hagyományos ESR állandó mágneses térrel polarizált mágneses dipólusok és az elektromágneses tér

kölcsönhatásán alapul. Az elektromos dipól elektronspin-rezonancia spektroszkópiában az állandó mágnestérrel létrehozott energiaszint-különbségek között elektromos dipólátmeneteket indítanak. Ezzel a módszerrel nagy elektromos dipólmomentumú molekulák esetén nagy érzékenységet értek el. Az elektromos dipól ESR színkép méréséhez a szokásos ESR technika használható azzal a különbséggel, hogy a mérendő gázt a mérő üregrezonátor olyan helyén vezetik keresztül, ahol a mikrohullámú elektromos térerősség maximális.

A mágneses és elektromos dipól ESR módszerrel a következő gázhalmazállapotú reakciótermékek elemezhetők:

1. paramágneses molekulák (oxigén, nitrogén-oxid),
2. atomos reakciótermékek (Ḣ, Ṡ),
3. gázhalmazállapotú gyökök (ȮH, ȮD, ṠH, ṠO),
4. a reakció közben képződött paramágneses molekulák (CS).

Az itt közölt néhány szemléltető példából az is látható, hogy az ESR technika továbbfejlesztése egyedülálló lehetőséget biztosít gyökös reakciótermékek elemzésére mind szilárd, mind pedig cseppfolyós és gázhalmazállapotban.

6. Hazai kutatások

A rádióspektroszkópiai kutatómunka hazánkban az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetében indult meg 1952-ben. Saját építésű, kisfelbontású magrezonancia spektrométerrel fizikai jellegű vizsgálatokat végeztek. Később kísérleti jellegű ESR spektrométer épült mikrohullámú magnetooptikai jelenségek vizsgálatára.

A kémia területén a Központi Kémiai Kutató Intézetben kezdeményezték először ESR vizsgálatot saját építésű készülékkel. Később az intézet egy Japan Electron Optics Laboratory Ltd JESP—10 típusú, 3 cm hullámhosszon működő spektrométert szerzett be, amelyet a múlt évben színkép-akkumulátorral is felszereltek. A munka célja az utóbbi években főleg stabilis szabadgyökök szerkezetének vizsgálata volt oldatban. A spektrométer érzékenysége lehetővé tette pl. trifenil-metil gyökökben a páratlan elektron és a természetes gyakoriságú ^{13}C magok közötti kölcsönhatás kimutatását is [20]. Vizsgálták ezenkívül a sztirol inhibeált polimerizációja közben képződött gyökök ESR színképét és ebből fontos reakciókinetikai következtetéseket is levontak [21]. Kifejezetten analitikai kémiai alkalmazásra is van példa: megvizsgálták a variaminkék redoxi-indikátorban képződött gyököket [22]. Érdekes eredményt értek el stabilis szabadgyökök és az oldószer molekulái közötti kicserélődési reakció vizsgálatában is [23]. Ezenkívül savas közegben 77 K°-on stabilizálódott ȮH gyökök ESR elemzésével is foglalkoztak [24].

Az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetének magkémiai osztályán is működik jelenleg egy Japan Electron Optics Laboratory gyártmányú, 3 cm-es

hullámhosszon dolgozó elektronspin-rezonancia spektrométer. A kutatás iránya elsősorban radioaktív sugárzás hatásának vizsgálata szerves anyagra és szervetlen ionos kristályokra. Ezenkívül difenil-pikril-hidrazil-származékok (alkilfenil-hidrazil) ESR elemzésével foglalkoztak. Új eredményeket értek el difenilmetán, dibenzil- és difenil-propán radiolízisének vizsgálatában [25], valamint üveges állapotú szerves anyag radiolízisének ESR vizsgálatában is [26].

A Műanyagipari Kutató Intézetben 1963 óta folyik saját építésű 3 cm-es hullámhosszú ESR spektrométeren kutatómunka. Vizsgálták szilárd polimerekben röntgen- és gammasugárzás hatására képződött gyökök szerkezetét és reakcióit. Új eredményeket értek el az ESR módszer alkalmazásával a sugárzásos ojtásos kopolimerizáció kinetikai vizsgálatában [27]. A szilárd polimerekben stabilizálódott szabadgyökök hatásának vizsgálatára elektromos vezetőképesség méréseket [28] és dielektromos spektroszkópiai [29] méréseket is végeznek. Ezzel a kombinált vezetőképességi ESR technikával szilárd fázisú polimerizáció vizsgálatával is foglalkoznak [30]. Az ESR technika alkalmazásával sikerült kimutatni, hogy szilárd polimerekben ojtási reakció közben fellépő mechanikai hatásokra szabadgyökök képződnek (kemo-mechanikai gyökképződés) [31]. Ezenkívül kimutatták, hogy poli-klór-trifluoor-etilén-ben a sugárzással keltett gyökök rekombinációja magas hőmérsékleten jellegzetes lépcsőzetes kinetikát mutat.

A legtöbb, kifejezetten analitikai kémiai jellegű vizsgálatot a Központi Kémiai Kutató Intézetben az Associated Electric Industry (AEI) gyártmányú, nagyfelbontású magrezonancia spektrométeren végzik. A berendezés 60 MHz frekvencián működik, felbontóképessége 10^{-8}. A legkülönfélébb szerves molekulák szerkezetének vizsgálatára és különböző, pl. gyógyszerkémiai termékek elemzésére használják [32]. A berendezés a protonon kívül más magok, pl. fluor, foszfor rezonancia színképének felvételére is alkalmas.

Ez lehetővé tette csereréakciók közbenső termékeinek deuteron-magrezonanciás vizsgálatát, és paramágneses szerves foszfor komplexek szerkezetének kutatását is [34]. A Központi Kémiai Kutató Intézetben működő kutatócsoport a kémia legkülönbözőbb területein dolgozó laboratóriumokkal együttműködve néhány éves fennállása óta sok különleges analitikai feladatot oldott meg.

A rádiófrekvenciás spektroszkópiai módszerek alkalmazása, a spektrométerek üzemben tartása és a színképek értékelése különlegesen képzett szakembereket igényel. A kémia különböző ágaiban fellépő elemzési feladatokat ezért célszerű kooperációval megoldani. Ezt egyébként a spektrométerek tetemes beruházási költségei is indokolttá teszik.

IRODALOM

1. CLEETON, C. E., WILLIAMS, N. H.: Phys. Rev. **45**, 234 (1934)
2. ZAVOJSZKIJ, E. K.: J. Phys. USSR. **9**, 245 (1945)
3. PURCELL, E. M., BLOCH, F.: Phys. Rev. **69**, 37 (1946)
4. DEHMELT, H. G., KRÜGER, H.: Naturwiss. **37**, 111 (1950.)
5. GORDON, J. P., ZEIGER, H. J., TOWNES, CH.: Phys. Rev. **95**, 282 (1954)
6. YAMAZAKI, I., PIETTE, L. H.: J. Am. Chem. Soc. **87**, 986 (1965)
7. LEMIEUX, R. U., KULLNIG, R. H., BERNSTEIN, H. J., SCHNEIDER, W. G.: J. Am. Chem. Soc. **80**, 6098 (1958)
8. GUTOWSKY, H. S., MCCALL, D. W., MCGARVEY, B. R., MEYER, L. H.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 4809 (1952)
9. FEHÉR, G.: Phys. Rev. **103**, 500 (1956)
10. HYDE, J. S.: J. Chem. Phys. **43**, 1806 (1965)
11. KWIRAM, A. L.: J. Chem. Phys. **42**, 791 (1965)
12. NUKADA, K., YAMAOTO, O., SUZUKI, T.: Anal. Chem. **35**, 1892 (1963)
13. MOLIN, YU. N.: Publikálatlan eredmények, 1966.
14. ZÜRCHER, R. F.: Helv. Chim. Acta **46**, 2054 (1963)
15. Japan Electron Optics Laboratory: NMR Applications, 1966.
16. MIHAJLOV, G. P., BURSTEIN, L. L., KRASZNOV, L. V.: Viszokomol. Szoegy. **7**, 870 (1965)
17. FISCHER, H., GIACOMETTI, G.: Előadás az IUPAC Makromolekuláris Szimpóziumon, Prága 1965, Preprint P329.
18. HEDVIG, P., DOBÓ, J.: Proc. II. Symposium on Radiation Chemistry, Tihany. Akadémiai Kiadó 1966. p. 680.
19. ADRIAN, F. J., COCHRAN, E. L., BOWERS, V. A.: Free radicals in inorganic chemistry. Advances in chemistry Ser. 36, 1962. p. 50.
20. MOHOS, B., TÜDŐS, F., JÓKAY, L.: Phys. Letters, megjelenés alatt.
21. TÜDŐS, F., KENDE, P., BEREZSNICS, M., SZOLODOVNYIKOV, N., VOJEVODSZKIJ, M.: Magyar Kém. Foly. **69**, 371 (1963)
22. ERDEY L., MOHOS B., TÜDŐS F., MEISEL T.: Előadás az Analitikai Kémiai Konferencián, Budapest, 1966.
23. TURCSÁNYI B., KOSZTERSZITZ, GY., TÜDŐS, F.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. megjelenés alatt.
24. SAFARIK, J., MOHOS, B.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **46**, 159 (1965)
25. KULES, J., GÉCS, M.: Proc. II. Tihany Symposium on Radiation Chemistry (Szerk. DOBÓ, J., HEDVIG, P.) Akadémiai Kiadó, 1966. p. 317.
26. KÓSA-SOMOGYI, J., GÉCS, M., VIZESY, M.: Proc. II. Tihany Symposium on Radiation Chemistry (szerk. DOBÓ J., HEDVIG P.) Akadémiai Kiadó 1966. p. 275.
27. DOBÓ, J., HEDVIG, P.: Makromol. Chem. **82**, 289 (1965)
28. HEDVIG, P.: J. Polymer Sci. **A2**, 4097 (1964). Előadás a XX. IUPAC kongresszuson, Moszkva, 1965.
29. HEDVIG, P.: Előadás az ACHEMA kongresszuson, Frankfurt/M, 1964.
30. HEDVIG, P.: Proc. II. Tihany Symposium on Radiation Chemistry (szerk. Dobó, J.—Hedvig, P.) Akadémiai Kiadó 1966. p. 395.
31. DOBÓ, J., HEDVIG, P.: Előadás a IUPAC Makromolekuláris kongresszuson, Prága, 1965. J. Polymer Sci. Part C (megjelenés alatt)
32. RADICS, L.: Tetrahedron Letters **1966**, 4753.; RADICS L.: Kémiai Közl. **26**, 247 (1966); BERNÁTH, G., KOCZKA, K., RADICS, L., KAJTÁR, M.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. Sajtó alatt; RADICS, L., JANCSÓ, G., KÁLLAY, F.: Tetrahedron Letters Sajtó alatt
33. NESZMÉLYI, A., SIMONYI, M., TÜDŐS, F.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. Sajtó alatt
34. RADICS, L.: NMR News Letters. Sajtó alatt

ÁLTALÁNOS IRODALOM

INGRAM, D. J. E.: Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance, Butterworths, London, 1958

ALTSULER, S. A., KOZIREV, B. M.: Elektronnij Paramagnitnij Rezonansz, 1961

BLUMENFELD, L. A., VOJEVODSZKIJ, V. V., SZEMJONOV, A. G.: Primenenie EPR v Khimii. Izd. A. N. SzSzSzR. Moszkva, 1962

HEDVIG P., ZENTAI GY.: Kémiai szerkezetkutatás rádióhullámokkal. Műszaki Kiadó, Budapest, 1965

JACKMAN, L. J.: Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. Pergamon Press, London, 1962
POPLE, J. A., SCHNEIDER, W. G., BERNSTEIN, H. J.: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw Hill, New York, 1959
ROBERTS, J. D.: Nuclear Magnetic Resonance, McGraw Hill, New York, 1959
HEDVIG P., ZENTAI GY.: Szerves kémiai elemzés rádióhullámokkal. Műszaki Kiadó, Budapest, 1966
TOWNES, CH., SHWALLOW, G.: Microwave Spectroscopy. McGraw Hill, New York, 1959
FREYMANN, R., SOUTIF, M.: La Spectroscopie Hertzienne Appliquée à la Chimie. Dunod, Paris, 1960
SUGDEN, T. M., KENNEY, C. N.: Microwave Spectroscopy of Gases Van Nostrand, 1965
BUCSACSENKO, A. L.: Sztabilnie Radikali. Izd. A. N. SzSzSzR, Moszkva, 1963

AZ OSZTÁLY HÍREI

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság, amelynek szervezését a Fizikai Kémiai Bizottság javaslatára az Osztályvezetőség jóváhagyta, 1967. május 30-án tartotta alakuló ülését. A Munkabizottság elnöke: VARSÁNYI GYÖRGY, a kémiai tudományok doktora, egyetemi tanár (Budapesti Műszaki Egyetem), titkára: BRÁJER LÁSZLÓ egy. adjunktus (Eötvös Loránd Tudományegyetem), tagjai: BODOR GÉZA kandidátus, tud. osztályvezető (Műanyagipari Kutató Intézet), BOR GYÖRGY kandidátus, tud. főmunkatárs (Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet), BURGER KÁLMÁN, a kémiai tudományok doktora, egy. docens (Eötvös Loránd Tudományegyetem), CSÁSZÁR JÓZSEF kandidátus, egy. docens (József Attila Tudományegyetem), LAKATOS BÉLA kandidátus, tud. főmunkatárs (az MTA Oldatreakciókinetikai Kutató Csoportja), PÓCZA JENŐ kandidátus, tud. osztályvezető (az MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézete), SZARVAS PÁL, a kémiai tudományok doktora, egyetemi tanár (Kossuth Lajos Tudományegyetem), TÖRÖK FERENC kandidátus, tud. főmunkatárs (az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja) és VAJDA MIKLÓS kandidátus, tud. főmunkatárs (az MTA Peptidkémiai Kutató Csoportja).

A Munkabizottság tevékenysége a következő területeket kívánja felölelni:

1. Optikai spektroszkópia és rotációs diszperzió,
2. Rádióspektroszkópia,
3. Diffrakciós szerkezetvizsgálatok,
4. Szerkezetvizsgálat dielektromos és mágneses tulajdonságok tanulmányozása alapján,
5. Tömegspektrometriai szerkezetvizsgálat,
6. Elektronmikroszkópia,
7. Kvantumkémia.

A Munkabizottság tervbe vette a következő feladatokat:

az alapkutatások figyelemmel kísérése, szakmai segítése és a koordináló bizottságok tájékoztatása,

az egyes területek hazai és nemzetközi helyzetének időnkénti felmérése és értékelése,

a szakemberképzéssel kapcsolatos tevékenység támogatása,

a különböző kutatóhelyek közötti kapcsolatok erősítése, a komplex jellegű kutatások kiépítése érdekében,

a fenti témakörökben szűkebb körű szimpóziumok rendezése,

A Munkabizottság határozatot fogadott el arra vonatkozóan, hogy a következő ülésig felméri a hatáskörébe tartozó kutatóhelyeket.

*

Az Aktivációs Analitikai Munkabizottság megalakulása. Az Osztályvezetőség elfogadta a Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság javaslatát az Aktivációs Analitikai Munkabizottság létrehozására. A Munkabizottság alakuló ülését 1967. június 5-én tartotta. Elnök: ERDEY LÁSZLÓ akadémikus, egyetemi tanár (Budapesti Műszaki Egyetem), titkár: SZABÓ ELEK, a kémiai tudományok kandidátusa, tud. főosztályvezetőh. (az MTA Központi Fizikai Kutató Intézete Kémiai Kutató Főosztálya), a Munkabizottság tagjai: BUJDOSÓ ERNŐ tud. munkatárs (Fémipari

Kutató Intézet), NAGY LAJOS GYÖRGY, a kémiai tudományok kandidátusa, egy. docens (Budapesti Műszaki Egyetem), PUNGOR ERNŐ, az MTA levelező tagja, egyetemi tanár (Veszprémi Vegyipari Egyetem), SÁNDORI MIHÁLY tud. főosztályvezető (az MTA Központi Fizikai Kutató Intézete Elektronikus Főosztálya), TATÁR JÁNOS, a geológiai tudományok kandidátusa, tud. osztályvezető (Magy. Áll. Eötvös Loránd Geofizikai Intézet), TÖRÖK TIBOR, a kémiai tudományok doktora, egyetemi tanár (Eötvös Loránd Tudományegyetem), VERESS ÁRPÁD, a fizikai tudományok kandidátusa, igazgatóh. (az MTA Izotóp Intézete).

Az ülésen a Munkabizottság megvitatta SZABÓ ELEK titkár beszámolóját az aktivációs analízis hazai helyzetéről és fejlesztésének irányáról. Az érdemi vita után a Bizottság kijelölte a legfontosabb feladatokat és elfogadta a folyó évi munkatervet.

Több javaslat született a különböző szakterületű laboratóriumok együttműködésére, a vizsgálatok feltételeinek javítására. A Munkabizottság a Magyar Kémikusok Egyesületének Radiokémiai és Analitikai Szakcsoportjával közösen 1967. október hó 16—18 között ankétot szervez Mátrafüreden „Radiokémiai elválasztások" címmel. 1968 év tavaszán a Munkabizottság kéthetes aktivációs analitikai tanfolyamot kíván szervezni az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetében. Ezenkívül a jövő évben a Munkabizottság ankétot tervez az aktivációs analízis műszeres kérdéseiről, külföldi résztvevőkkel. A Munkabizottság programjához tartozik továbbá különböző látogatások szervezése a Dunai Vasmű, KFKI, Geofizikai Intézet stb. laboratóriumainak megtekintésére.

*

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1967. május hó 30-án Balatonszéplakon tartott ülésén a koordinációs kémiai nomenklatúra kérdését vitatta meg. A Munkabizottság 1967. június hó 12-én tartott ülésén NYILASI JÁNOS az „Aminosavak, peptidek és fehérjék fémkomplexeivel kapcsolatos kutatások" címmel számolt be munkájáról.

*

SZABÓ ZOLTÁN akadémikus 1967. június 5 és június 22 között a Magyar Tudományos Akadémia és a Royal Society közötti egyezmény keretében az Egyesült Királyságban tartozkódott. Útja során több városban, mint Oxford, Leeds, Cambridge, London, Bristol, Edinburgh, Aberystwith, számos egyetemi intézetet látogatott meg. Előadást tartott Londonban „On the mechanism of the homogeneous chain catalysis and inhibition", Leedsben és Aberystwithben „The consistency of chemical bond strengths", Cambridgeben, Bristolban és Edinburghban „Some surface properties of oxide catalysts" címmel. Az angliai utat megelőzően június 1-től 3-ig Berlinben a Deutsche Akademie der Wissenschaften által szervezett Katalízis Kollokviumon (Katalytische Wirksamkeit und Struktur von Feststoffen) vett részt és „Einige Oberflächeneigenschaften von Oxidkatalysatoren" címmel előadást tartott, majd 1967. július hónapban Swanseaben (Wales) Homogén Gázkinetikai Konferencián vett részt és „Inhibition processes in the gase phase" címmel tartott plenáris előadást.

*

PUNGOR ERNŐ, az MTA levelező tagja az American Chemical Society meghívására 1967. június hóban az Egyesült Államokban tartózkodott, ahol a 20. Analitikai Nyári Szimpóziumon vett részt Clairmontban (California) és „Theory and application of anion selective membrane electrodes" címmel előadást tartott. Látogatást tett Washingtonban a National Bureau of Standards-nél és Philadelphiában a Drexel Institut of Technology-ban. Washingtonban „Oscillometry", Philadelphiában „Practical Application of anion-selective electrodes" címmel tartott előadást.

*

TÉTÉNYI PÁL, a kémiai tudományok doktora, az MTA Izotóp Intézetének igazgatója, a Deutsche Akademie der Wissenschaften rendezésében Berlinben 1967. június 1-től—3-ig tartott Katalízis Kollokviumon (Katalytische Wirksamkeit und Struktur von Feststoffen) vett részt, és tar-

tott előadást „Investigation on the catalytic activity of metals" címmel.

*

R. RADEGLIA tud. munkatárs (Deutsche Akademie der Wissenschaften, Institut für Physikalische Chemie, Berlin) 1967. április 27-től június 21-ig hazánkban tartózkodott, meglátogatta a Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémiai Tanszékét, valamint az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportját, ahol fémorganikus vegyületek kvantumkémiai kérdéseivel kapcsolatosan folytatott tanulmányokat.

*

W. SAFFERT tud. munkatárs (DAW, Institut für Verfahrenestchnik, Leipzig) 1967. május 22-től június 1-ig Veszprémben az MTA Elektrokémiai Kutató Csoportjánál folytatott tapasztalatcserét.

*

E. BORSIG tud. munkatárs (A Szlovák Tudományos Akadémia Polimer Laboratóriuma, Bratislava) 1967. május 2-től 9-ig az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében és a Műanyagipari Kutató Intézetben tett látogatást.

*

B. PORSCH és Z. TUZAR tud. munkatárs (A Csehszlovák Tudományos Akadémia Makromolekuláris Kémiai Intézete, Prága) 1967. június hóban egy hetet töltöttek hazánkban, amelynek során meglátogatták az MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriumát, a Műanyagipari Kutató Intézetet, valamint az ELTE Fizikai-Kémiai Tanszékét.

*

F. KASTÁNEK tud. munkatárs (A Csehszlovák Tudományos Akadémia Kémiai Technológia Elméleti Kérdéseinek Intézete, Prága) 1967. június hóban egy hetet töltött hazánkban, az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézetének budapesti és veszprémi részlegét látogatta meg.

*

V. VAISAROVA és J. RATHOUSKY tud. munkatárs (A Csehszlovák Tudományos Akadémia Kémiai Technológia Elméleti Kérdéseinek Intézete, Prága) 1967. június hóban egy hetet töltöttek Budapesten, ahol az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportját és a Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémiai Tanszékét látogatták meg.

*

HORÁNYI GYÖRGY tud. munkatárs (az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967. május 22. és június 12. között Franciaországban volt kiküldetésben, a Laboratoire d'Electrolyseben (Párizs) az elektrokatalízis terén folyó kutatómunkát tanulmányozta.

*

KALLÓ DÉNES tud. főmunkatárs (az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967. június 1-től 3-ig részt vett a DAW által rendezett Katalízis Kollokviumon, ahol „Über den Kompensationseffekt bei Katalysatoren mit energetisch heterogener Oberfläche" címmel tartott előadást.

*

NEMES LÁSZLÓ tud. munkatárs (az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967. május 30-án védte meg „Az NO_2Cl, NO_2F és $NO_2(OH)$ molekulák normálkoordináta analízise" című kandidátusi értekezését, amelynek opponense KAPUI EDE és TÖRÖK FERENC volt. A bírálóbizottság megállapította, hogy NEMES LÁSZLÓ bebizonyította a hibrid-pálya erőmodell alkalmazhatóságát a vizsgált molekulák normálkoordináta analízisében és szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

MEISEL TIBOR egyetemi adjunktus (BME Általános Kémiai Tanszék) 1967. május 31-én védte meg „Eljárások szerves vegyületek néhány funkciós csoportjának elemzésére" című kandidátusi értekezését, amelyet MAROS LÁSZLÓ és MLINKÓ SÁNDOR opponált. A bírálóbizottság megállapította, hogy MEISEL TIBOR a nitroalkánok bomlásának vizsgálatával elvi jelentőségű megállapításhoz jutott, a nitritionok és a nitrovegyületek egymás melletti meghatározására az eddiginél sokkal pontosabb eljárást dolgozott ki, s egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

SER VLADIMIR tud. munkatárs (az MTA Automatizálási Kutató Intézete) 1967. május 31-én védte meg „Folyadékoldali anyagátadás sebességének vizsgálata becsurgó folyadék filmben" című kandidátusi értekezését, amelyet MATOLCSY KÁLMÁN és SZOLCSÁNYI PÁL opponált. A bírálóbizottság megállapította, hogy SER VLADIMIR az anyagátadás mechanizmusára és sebességére új kauzalisztikus modellt állított fel, amely összhangban van a becsurgó folyadék filmben történő anyagátadás tapasztalati elveivel. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

SIMÁNDI LÁSZLÓ tud. munkatárs (az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967. június 12-én védte meg „Homogén katalitikus hidrogénaktivátorok hatásmechanizmusának vizsgálata" című kandidátusi értekezését, amelynek opponense MÁRTA FERENC és MARKÓ LÁSZLÓ volt. A bírálóbizottság megállapította, hogy SIMÁNDI LÁSZLÓ a heterogén és homogén katalizátorok közötti bizonyos mechanizmus analógiák kifejtésével és alátámasztásával a homogén katalitikus hidrogénezés számos kérdésére adott egyértelmű választ, s egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

NÓGRÁDI MIHÁLY tud. munkatárs (az MTA Alkaloidkémiai Kutató Csoportja) 1967. június 13-án védte meg „Néhány természetes flavon szerkezetfelderítése és szintézise" című kandidátusi értekezését, amelynek opponense RÁKOSI MIKLÓS és SZÉLL TAMÁS volt. A bírálóbizottság megállapította, hogy az értekezés témaköre a már eddig is elismert hazai kutatási hagyományok értékes továbbfejlesztése, legjelentősebb eredménye azon szintézis-vizsgálat, amelynek során 13 flavon és flavon-glikozid első szintézisére került sor. A bírálóbizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

GÁL ILONA főmérnök (Fővárosi Vegyészeti és Élelmiszervizsgáló Intézet) 1967. június 14-én védte meg „Néhány hazai növény fitoncidjeinek vizsgálata, különös tekintettel élelmiszeripari felhasználásukra" című kandidátusi értekezését, amelynek opponense LÁSZTITY RADOMIR és NYESTE LÁSZLÓ volt. A bírálóbizottság megállapította, hogy GÁL ILONA új fitoncid-hatású anyagot izolált és nagyrészt felderítette annak kémiai sajátságait és összetételét, eredményei gazdagították a fitoncidokra vonatkozó hiányos tudományos ismereteket. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

HORÁNYI GYÖRGY tud. munkatárs (az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967. június 19-én védte meg „A vizes fázisú heterogén katalitikus hidrogénezés néhány elektrokémiai vonatkozása" című kandidátusi értekezését, amelynek opponense DÉVAI JÓZSEF és TÉTÉNYI PÁL volt. A bírálóbizottság megállapította, hogy HORÁNYI GYÖRGY a platinán és nikkelen vizes közegben végzett elektrohidrogénezés vizsgálata során kimutatta a gyökös és az ionos mechanizmus létezését különböző szubsztrátumok esetén. A bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

BESZÁMOLÓ

Tanulmányutam a Szovjetunióban

KIRÁLY JÁNOS

(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Egyhónapos (1966. októberi) tanulmányutam során, munkatervemnek megfelelően főként az adszorpcióval, ezen belül is súllyal a fizikai adszorpcióval, ill. a különböző félvezetőkön lejátszódó kemiszorpcióval kapcsolatos kutatómunkát tanulmányoztam. Itthoni munkánkkal összhangban a fenti területet érintő elméleti és alapkutatások kötötték le elsősorban figyelmemet. Szeretném azonban már itt is megjegyezni — ez különben az alább írottakból is kiderül —, hogy tanulmányutam során a meglátogatott intézetek apparatív vonatkozásban is számos említésre méltót nyújtottak. Kint szerzett tapasztalataimról, csak a leglényegesebbeket kiemelve, a következőkben számolok be röviden.

A Szovjetunió Tudományos Akadémiája *Fizikai Kémiai Intézetében* M. M. DUBINYIN akadémikus vezetésével a korábbi Dubinyin-féle adszorpciós elméletet továbbfejlesztve, az elmélet érvényességi körét kiterjesztették a különböző pórusnagyságú adszorbensekre. Az elmélet továbbfejlesztése lehetővé teszi a különböző nagyságú pórusokban lejátszódó szorpciós folyamatok mechanizmusának meghatározását, valamint az adszorbensek pórusnagyság szerinti osztályozását.

Kimutatták, hogy a legkisebb pórusokban, amelyeknél a pórussugár $r < 15$ Å nagyságú, a szorpció a „pórusfeltöltődés" mechanizmusával megy végbe, nem pedig az adszorpciós rétegek fokozatos kialakulása útján. Ezen a területen szerintük a felületet és az adszorpciós rétegeket nem lehet definiálni, és mint adszorpciós paramétereknek nincs is értelmük. Itt csak az adszorpció folyamán a szorptívummal feltöltődő pórusok össztérfogata használható adszorpciós paraméterként. Ebben a pórustérfogatban kialakuló adszorpciós potenciálteret a szemben levő pórusfalak erőterének szuperpozíciója határozza meg.

Az átmeneti és makropórusokban, ahol 15 Å $< r < 1000$ Å, és ahol a pórusméretek az adszorptívum-molekulák méreteit lényegesen meghaladják, a szorpció mechanizmusa az adszorpciós rétegek fokozatos, egymásutáni kialakulásának felel meg. Abban az esetben, amikor a relatív nyomás elég naggyá válik, ez is átcsap a pórusfeltöltődés mechanizmusába, mégpedig a kapillárkondenzáció útján. Az 1000 Å-nél nagyobb pórusokban a telítési nyomáshoz közel normális kondenzáció megy végbe sík meniszkusszal.

A differenciális entrópiára és adszorpciós hőre levezetett termodinamikus egyenleteik érvényesek mindkét adszorpciós tartományban a pórusfeltöltődéses mechanizmussal végbemenő szorpciós folyamatokra. Elméletük alapját az a felismerés képezi, hogy gőzök adszorpciójánál, abban a pórustartományban, ahol a feltöltődéses mechanizmus érvényes, a következő derivátum

$$\left[\partial RT \ln\left(\frac{p_s}{p}\right)\frac{1}{\partial T}\right]_{av} \equiv P$$

zérussal egyenlő. Ebből az elképzelésből következik, hogy mikropórusokban a pórusfeltöltődés közben a nyomásnak gyakorlatilag nullának kell lennie. Ezt kísérletileg megnyugtatóan sikerült is igazoniok.

Mind a mikro-, mind pedig az átmeneti pórusokban, amikor a pórusfeltöltődés mechanizmusa érvényes, az adszorpció differenciája

$$\Delta S = \left[\partial RT \ln \frac{p_s}{p}\frac{1}{\partial T}\right]_a$$

negatív értékű. A két pórustípusnál termodinamikailag a különbség abban jelentkezik, hogy a mikropórusoknál $P = 0$, míg az átmeneti pórusoknál ez nem áll fenn. A fent vázoltakat

sikerült kiterjeszteniük és igazolniuk különböző adszorbensek (különböző típusú aktív szenek, celitféleségek, stb.) esetében, egészen széles hőmérséklet- és nyomástartományban. Az elmélet kidolgozása B. P. BERING, M. M. DUBINYIN és V. V. SZERPINSZKIJ nevéhez fűződik.

Az előzőekben vázolt elmélet igazolására széles körű kísérleti munkát végeznek. Laboratóriumaikban az adszorpciós gyakorlatban alkalmazott készüléktípusok és mérőmód szinte mindegyike megtalálható, McBain-Bakr-féle rugós adszorpciós mérlegek, a torziós mérlegek BERING és SZERPINSZKIJ által tökéletesített változatai, térfogatos adszorpciós berendezés, nagynyomású adszorpciós készülék 300 atm. felső nyomáshatárig. Adszorpciós hő mérésére mikrokaloriméter áll rendelkezésükre. A 200 Å-nél nagyobb pórusok meghatározására különböző típusú porozimétereket alkalmaznak.

Említettem már, hogy kutatásaik kiterjednek gázok, gőzök elegyadszorpciójára is. E célból a súlyszerinti (McBain-Bakr rugós szorpciós mérleg) és a térfogatosmérő módszerek összekapcsolásával olyan készüléket fejlesztettek ki, amely kiküszöböli a szorptívumelegy koncentráció-viszonyainak más módszerrel történő meghatározását.

Külön kutatórészleget hoztak létre, amely az adszorpció gyakorlati, ipari jellegű kérdéseivel foglalkozik. Elsősorban gázok (levegő, különböző szénhidrogénelegyek stb.) szárításának kérdéseivel foglalkozik. Erre a célra félüzeminek mondható adszorpciós berendezést építettek fel. A készülékhez sztatikus, mozgóágyas (hiperszorpciós) és fluidizációs kolonna csatlakoztatható. Vizsgálatokat végeznek a szárításra használt különböző adszorbensek (szenek, celitféleségek stb.) kopásállóságának növelésére, ill. a porlékonyság csökkentése érdekében. A adszorbensek pasztillázását nagyfrekvenciás vibráltatás alkalmazásával végzik. Közlésük szerint a módszer nagymértékben csökkenti az adszorbensek porlékonyságát.

A ROGINSZKIJ akadémikus vezette *Katalízis Osztályon* fém- és félvezetőkatalizátorok vizsgálatával foglalkoznak. Vákuumban párologtatott nikkelfilmen 10^{-10}—10^{-2} torr nyomástartományban a hidrogén-kemiszorpció különböző típusait, valamint platinán a $2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$ reakciót tanulmányozták. Az impulzustechnika alkalmazásával, különböző szénhidrogének gyors kemiszorpciójának izotermáit határozzák meg vas-, nikkel-oxid-, magnézium-oxid-katalizátorokon. Vizsgálják a butén butadiénné történő dehidrogénezésének kinetikáját Ni-, Pt- és Pd-katalizátorokon impulzustechnikával. Továbbá tanulmányozzák az *n*- és *p*-vezető germániumon, valamint a germániumhoz hasonló elektronkoncentrációjú vegyületeken (GeAs-en, CuBr-on) történő etanol-dehidrogénezés elektronmechanizmusát.

A Moszkvai Állami Egyetem (MGU) Fizikai Fakultásán a V. F. KISZELJOV akadémikus vezetése alatt álló tanszéken fémes és oxid-félvezetőkkel kapcsolatos fizikai és felületi kémiai, ill. kemiszorpciós vizsgálatokat végeznek. Vizsgálataik során a fémes félvezetőkön (germániumon, szilíciumon) a felületi oxidáció, a hidrogén kemiszorpció, valamint különböző szénhidrogének szorpciós folyamatainak elektronmechanizmusát tanulmányozzák. A vizsgált oxidfélvezetők közül elsősorban a réz-oxidot és a titán-dioxidot kell megemlíteni. A félvezetők felületi rétegeinek, azok elektronszerkezetének, a felületi állapotok tanulmányozására nagyszámú elektronkilépési munka, elektromos felületi vezetőképességi és akkomodációs koefficiens meghatározásokat végeznek különböző kísérleti körülmények között.

Említett kemiszorpciós meghatározásaikat nagyvákuumban ($\sim 10^9$ torr) tört egykristályokon végzik. A felületmérések alacsony hőmérsékletű argon-adszorpció alapján történnek.

Fenti vizsgálataikból számos, itt nem részletezhető, érdekes elméleti következtetést sikerült levonniuk.

Befejezésül általános tapasztalatként említem meg, hogy az egyes témákra fordított kutatói és anyagi erők sokkal nagyobbak, mint nálunk. Ebből következik az is, hogy az egyes kutatók által végzett munka szűkebb területre korlátozódik. Az egyes témák vagy témarészek között azonban nagyon szoros a kapcsolat és ez kiküszöböli az egyoldalúság esetleges veszélyét.

KÖNYVBÍRÁLATOK

K. B. JACIMIRSZKIJ: *A kémiai analízis kinetikus módszerei.* Budapest, 1966. Akadémiai Kiadó. 199 oldal. Ára 33 Ft.

Az utóbbi évtizedekben számos olyan iparág fejlődött ki, amely nagytisztaságú termékeket állít elő. Ez szükségessé teszi, hogy az ezekben az iparágakban felhasznált nyersanyagoknak és az előállított termékeknek ne csak fő- és mellékalkotóit, hanem nyomszennyezéseit is meghatározzuk. Ez utóbbi feladat megoldása érzékeny módszerek alkalmazását igényli. A nyomnyi mennyiségben jelenlevő alkotórészek kimutatására és meghatározására igen alkalmasak az érzékeny kinetikus módszerek, amelyeket egyre szélesebb körben alkalmaznak a kémiai analízisben. A kinetikus analitikai módszerek hazai szempontból különösen jelentősek, mert SZEBELLÉDY úttörő munkássága óta ezen a területen több tudományos intézetünkben eredményes kutatómunka folyik, amely nagymértékben hozzájárult a kinetikus analitikai módszerek kifejlesztéséhez.

A fentiek időszerűvé tették JACIMIRSZKIJ 1963-ban megjelent könyvét, illetve annak magyar nyelvre való lefordítását. A könyv az első összefoglaló munka a kémiai analízis kinetikus módszereiről.

A könyv hat fejezetből áll.

Az első fejezet rövid reakciókinetikai ismertetést ad, a szerző ebben áttekinti a reakciósebesség, indikátorreakció, reakciórend és felezési idő fogalmát. Foglalkozik összetett reakciókkal, aktív komplexek képződésével, a reakciósebesség hőmérsékletfüggésével, végül a katalitikus reakciókkal és a kinetikus módszerek érzékenységével.

A második fejezetben a reakciók kinetikus vizsgálatának módszereit tárgyalja a szerző, kitérve a reakciórend, reakciósebesség és reakciósebességi állandó meghatározásának módszereire és a reakciók aktiválási energiájának számítására.

A harmadik fejezetben a vizsgált anyag koncentrációjának kinetikus adatok alapján való meghatározásáról olvashatunk. E fejezetben ismerteti a szerző a reakciósebesség meghatározására szolgáló módszerek három csoportját: az iránytangensek módszerét, a megadott reakcióidő módszerét és a megadott koncentráció módszerét. Leírja a mérések reprodukálhatóságának javítására szolgáló addíciós eljárást, továbbá a katalitikus titrálást.

A negyedik fejezet a kinetikus analízisben alkalmazott reakciótípusokról szól. Az alapreakciókat és az azokat katalizáló ionokat táblázatosan közli.

Az ötödik fejezet a komplexképződési reakciók kinetikus módszerekkel történő vizsgálatával foglalkozik. Tárgyalja a komplexképződés és katalízis kapcsolatát, és a komplexképződési reakciók egyensúlyi állandójának kinetikus adatok alapján való meghatározását.

A könyv legterjedelmesebb fejezete a hatodik, amelyben a szerző részletesen leírja az egyes elemek és ionok meghatározásának kinetikus módszereit. Szerző a módszereket a felhasznált alapreakciók szerint csoportosítja, és részletes előírásokat ad meg az egyes ionoknak a reakció segítségével történő kinetikus meghatározására, irodalmi adatok és saját kutatásainak eredményei alapján. A fejezet végén levő táblázat elemek szerint csoportosítva foglalja össze a módszereket, feltüntetve a meghatározás érzékenységét és megadva, hogy a módszer részletes leírása a fejezetben hol található meg.

Ez a fejezet a gyakorlati analitikus szempontjából a leghasznosabb, részletes leírásai és az egyes eljárások után feltüntetett irodalmi hivatkozásai alapján ugyanis mód nyílik azoknak analitikai feladatok megoldására való közvetlen felhasználására.

Az 1—5. fejezeteknél az irodalmi hivatkozások fejezetenként, míg a 6. fejezetben az egyes eljárások leírása után szerepelnek. Ez a csoportosítás nagyon megkönnyíti az olvasó számára az irodalomban való tájékozódást.

Jó kiegészítője a könyvnek a fordítással egyidejűleg összeállított jegyzék a magyar kutatók közleményeiről, amely jól tükrözi az e területen hazánkban végzett jelentős kutatómunka eredményeit és igen hasznos az olvasó számára.

A szakszerű fordítás és az olvasmányos szöveg KRAUSZ IMRE munkáját dícséri.

HRABÉCZY JENŐNÉ

Reinststoffprobleme, Band I. Reinststoffdarstellung. Tagungsbericht, 2. Internationales Symposium „Reinststoffe in Wissenschaft und Technik" (Herausgegeben von E. Rexer).

Berlin, 1966. Akademie-Verlag. 600 oldal, 246 ábrával és 62 táblázattal. Ára: 55 MDN.

A Drezdában 1965 szeptemberében tartott Nemzetközi Szimpózium előadásainak kiadását az Akademie-Verlag három kötetben tervezi. Az első kötet, amely a nagytisztaságú anyagok előállításának problémakörét öleli fel, három plenáris és 42 egyéb előadást tartalmaz. A többnyelvű (német, orosz, angol, francia) könyv orosz nyelvű szövege német fordításban is szerepel.

A könyv első része a nagytisztaságú anyagok előállítására használatos kémiai módszerekkel foglalkozik. Elsősorban a félvezető szilícium és germánium előál'ításával kapcsolatos kinetikai, technológiai és termodinamikai kérdések kerülnek itt tárgyalásra mint pl. a klórszilánok, illetve a germánium-tetraklorid rektifikációs problémái, a triklór-szilán-redukciós eljárás technológiai kérdései, egyensúlyi vizsgálatok klór-szilánokból és egyéb halogenidekből álló rendszerekben, a germánium egykristályelőállítás kinetikai vizsgálata stb.

Számos előadás foglalkozik nagytisztaságú fémek (Ag, Cd, Zn, Mn, Al, Fe) és fém-egykristályok (Pb, Cd, Zn, Sn, Bi, Cs) elektrolitikus előállításának kinetikájával és metodikájával.

Egykristály készítésére alkalmas, nagytisztaságú alkálifém-halogenidek előállításához alkalmazható, átkristályosítással kombinált módszerekre szintén több példát találunk e fejezetben. Különösen figyelemre méltóak a Novoszibirszki Szervetlen Kémiai Intézet munkatársainak a fluoridok vízmentes hidrogén-fluoridban való oldhatóságára vonatkozó vizsgálatai, amelyek a félvezetők előállítására újabb tisztítási módszert nyújtottak és emellett a hidrogénfluoridnak, mint oldószernek tulajdonságai vonatkozásában hézagpótló adatokat szolgáltattak. Az előadások között több példát találhatunk az extrakció és az ioncsere alkalmazására is nagytisztaságú anyagok előállításához.

A könyv második része a gáztalanítási, a vákuum-desztillációs és az olvasztásos (Zonenschmelzen) tisztítási módszereket tárgyalja, amelyek gyakorlati kivitelezését elsősorban az elektronsugár alkalmazása jellemzi. Ennek megfelelően e fejezetben a legnagyobb érdeklődésre R. Bakish plenáris előadása számíthat, amely részletesen tárgyalja az elektronsugár alkalmazását a tudomány és az ipar területén napjainkban, de az elektronsugár-technológiának jövő fejlődési irányaira is rámutat.

E könyv elsősorban az anyagszerkezeti kérdésekkel, a szerkezetérzékeny tulajdonságokkal foglalkozó kutatók, valamint félvezetők vagy optikai célokat szolgáló egykristályok gyártásával foglalkozó mérnökök részére ajánlható, de hasznos olvasmány lehet a szervetlen kémia egyéb területén dolgozó szakemberek részére is.

Csákvári Béla

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1967 .VIII. 25. — Terjedelem: 8 (A/5) ív, 51 ábra

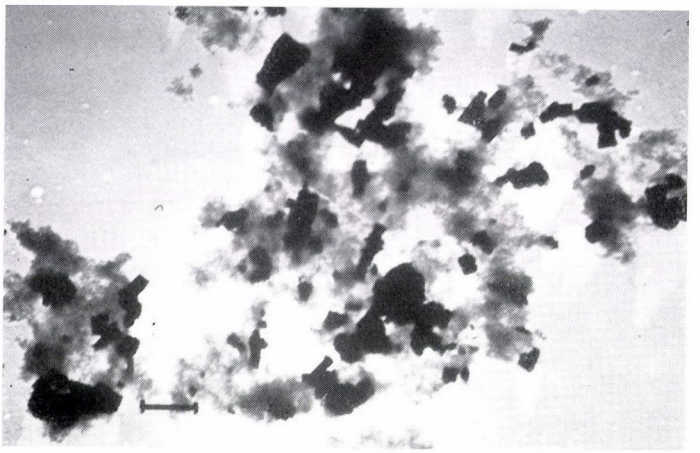
67.64306 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

HELYREIGAZÍTÁS

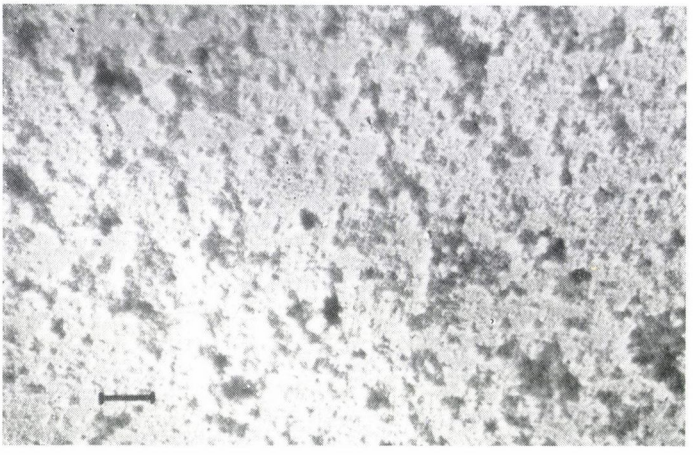
Szekerke Mária: Citoaktív csoportokat tartalmazó peptidszármazékok c. dolgozatának 6. ábrája (Kémiai Közlemények 28. kötete 2. számának 242. oldalán) sajnálatos nyomdai hiba folytán fejtetőre állítva került kinyomtatásra. A hibáért olvasóink szíves elnézését kérjük.

A szerkesztőség

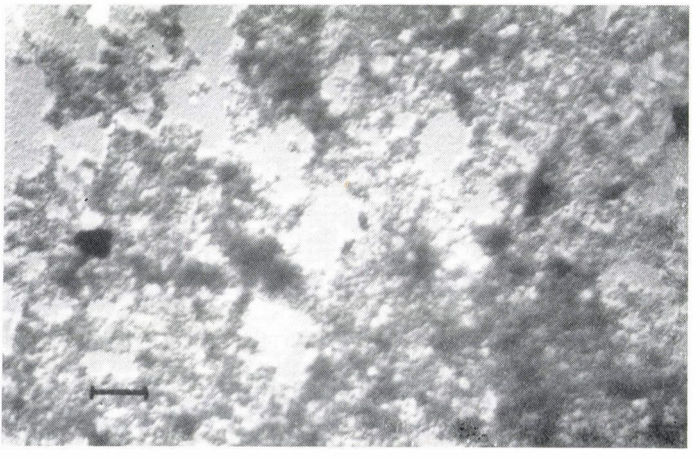
Egyhetes gélekről készült elektromikroszkópos felvételek. *Nemfagyasztott gélek* N : 6500 ×



1. kép: Alapgél

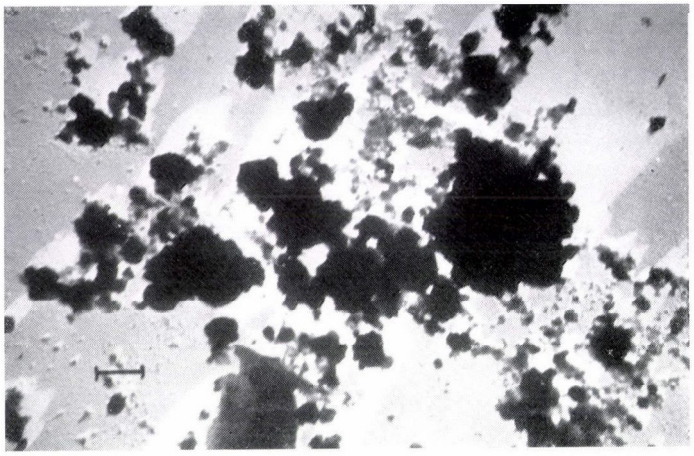


2. kép: 1 órán át hőkezelt gél

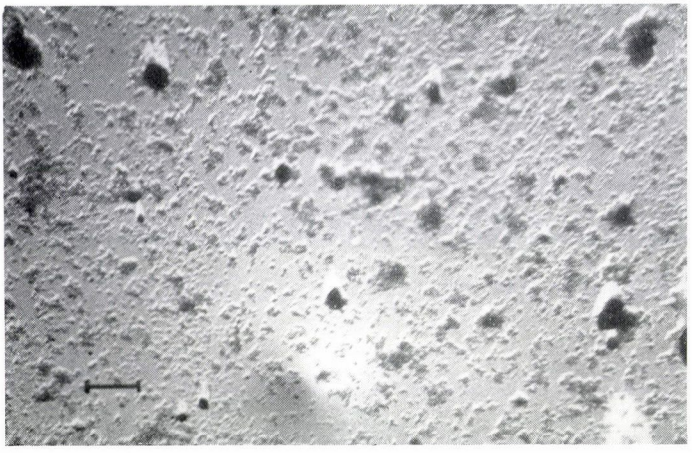


3. kép: 6 órán át hőkezelt gél

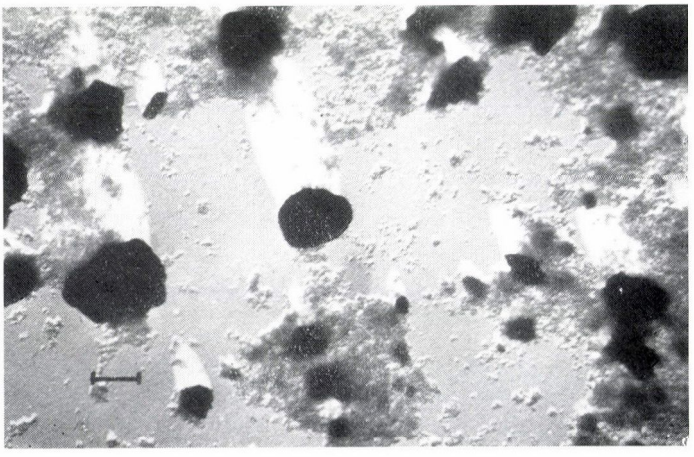
Egyhetes gélekről készült elektronmikroszkópos felvételek. *Fagyasztott gélek* N : 6500 ×



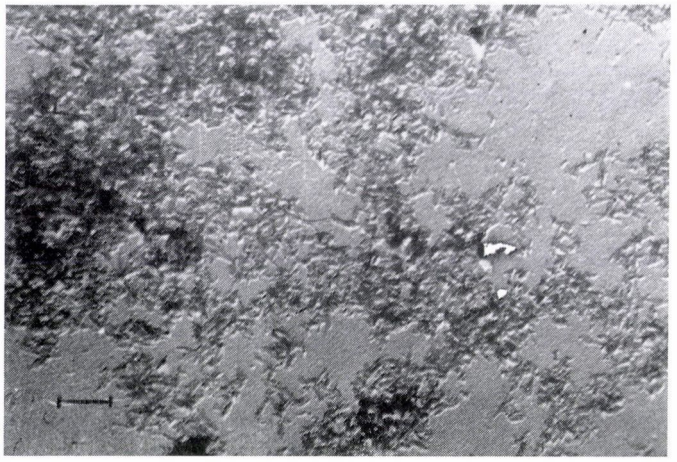
4. kép: Alapgél



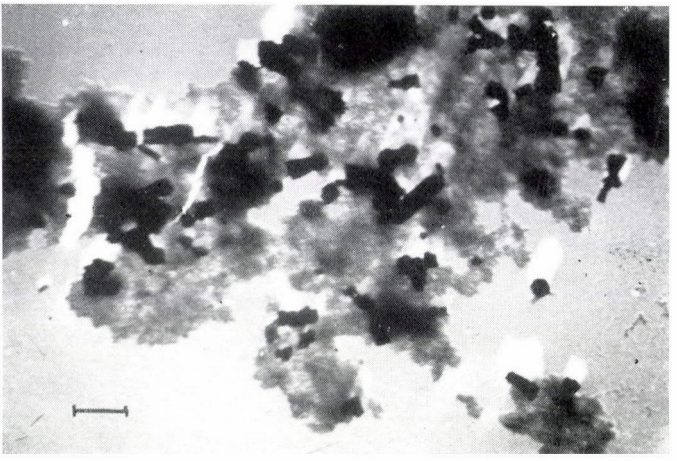
5. kép: 1 órán át hőkezelt gél



6. kép: 6 órán át hőkezelt gél



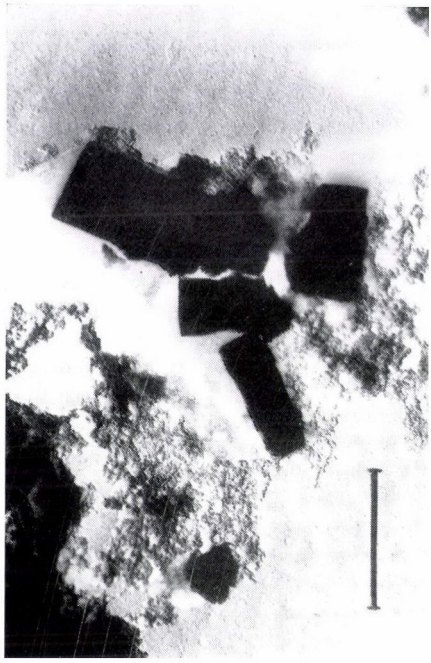
7. kép: Buzágh-szol elektronmikroszkópos képe egynapos korban N : 6500 ×



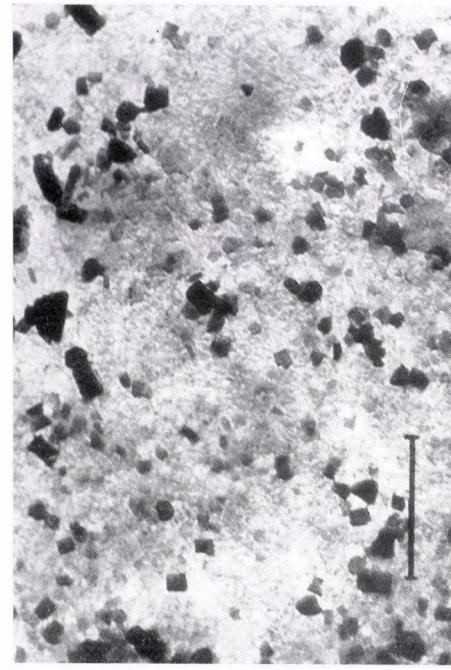
8. kép: Az alapgél elektronmikroszkópos képe 6 órával az előállítás után N : 6500 ×



9. kép: Az amorf gél elektromikroszkópos képe 6 órával az előállítás után N : 6500 ×



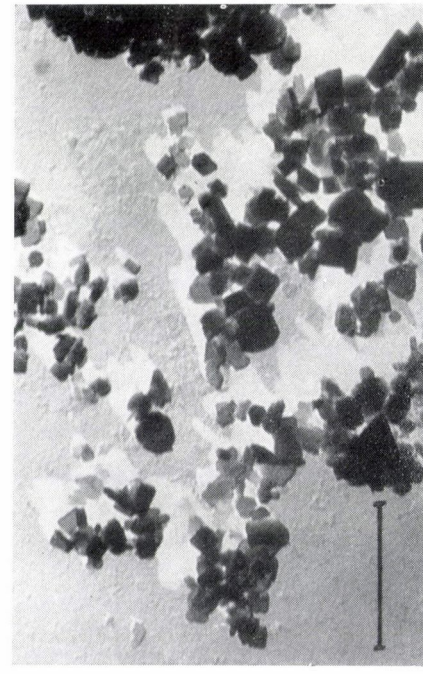
10. kép: 14 napos alapgél elektronmikroszkópos képe N : 19 000×



11. kép: 20 napos amorf gél elektronmikroszkópos képe N : 19 000×



12. kép: 100 napos alapgél elektronmikroszkópos képe N : 19 000×



13. kép: 100 napos amorf gél elektronmikroszkópos képe N : 19 000×

СОДЕРЖАНИЕ

50-Летняя годовщина Великой Октябрьской Социалистической Революции *(Ердеи-Груз Т.)* 391

Доклады

Жаворонков, Н. К.: Достижения в области неорганической химии и разработка новых материалов в СССР 397

Кочетков, Н. К.: Новый глюкозидный синтез 425

Рефераты

Хедвиг, П.: Радиочастотная и микроволновая спектроскопия в аналитической химии 443

Новости Отделения Химических Наук 473

Отчет

Кирай, Я.: Научная командировка в СССР 477

Рецензии

Храбеци, Е.: Рецензия венгерского издания книги К. Б. Яцимирского »Кинетические методы химического анализа« 479

Чаквари, Б.: Рецензия книги »Reinststoffprobleme« (составил *Rexer, E.)* 480

CONTENTS

50th anniversary of the Great Socialist October Revolution *(T. Erdey-Grúz)* 391

Lectures

Zhavoronkov, N. K.: Development of inorganic chemistry and production of new substances in the URSS 397

Kochetkov, N. K.: Novel synthesis of glycosides 425

Review

Hedvig, P.: Radiofrequency and micro-wave spectroscopy in analytical chemistry ... 443

News of the Department of Chemical Sciences 473

Report

Király, J.: Report on my study trip to the Soviet Union 477

Book Reviews

Hrabéczy, J.: Review of the Hungarian edition of the book The kinetic methods of chemical analysis, by K. B. Yatsimirskii 479

Csákvári, B.: Review of the book Reinststoffprobleme (Ed. E. Rexer) 480

17,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

A Nagy Októberi Szocialista Forradalom 50. évfordulójára *(Erdey-Grúz Tibor)* 391

Előadások

Zsavoronkov, N. K.: A szervetlen kémia fejlődése és új anyagok kidolgozása a Szovjetunióban 397

Kocsetkov, N. K.: Új glükozidszintézis 425

Összefoglaló értekezés

Hedvig Péter: Radiofrekvenciás és mikrohullámú spektroszkópia az analitikai kémiában 443

Az Osztály hírei 473

Beszámolók

Király János: Tanulmányutam a Szovjetunióban 477

Könyvbírálatok

Hrabéczy Jenőné: Bírálat K. B. Jacimirszkij: A kémiai analízis kinetikus módszerei c. könyvének magyar kiadásáról 479

Csákvári Béla: Bírálat a Reinststoffprobleme c. könyvről (Szerk. Rexer, E.) 480

Megjelent 1967. december 4-én

Index: 26.497