Kémiai Közlemények

63 kötet 1

Főszerkesztő
Hardy Gyula

Akadémiai Kiadó, Budapest 1985

KEKOAS 63 (1) 1—180 (1985)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

63 KÖTET 1. SZÁM

Főszerkesztő:
HARDY GYULA

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:
BECK MIHÁLY, HOLLÓ JÁNOS, MARKÓ LÁSZLÓ,
POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA,
SZÁNTAY CSABA, TÜDŐS FERENC

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente 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 közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 48. kötet 277—278. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve, valamint 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, 1088 Budapest, Múzeum körút 6—8 címre kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 90 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1363 Budapest, Alkotmány u. 21. Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA 1983. ÉVI KÖZGYŰLÉSÉHEZ CSATLAKOZÓ TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAK

1983. MÁJUS 4.

Osztályelnöki megnyitó

BECK MIHÁLY
az MTA rendes tagja

Tisztelettel köszöntöm mindazokat, akik megjelentek az Akadémia ez évi közgyűlése alkalmából rendezett felolvasó ülésünkön, illetve tudományos ülésszakunkon.

Ilyen ülésszakra minden évben sor került, általában egy-egy témakör köré csoportosítva hangzottak el az előadások. Ezúttal nem valami sajátos problémát szemeltünk ki, amelyről a magyar kémia ide vonatkozó eredményeit mutatjuk be, hanem megkíséreljük — amennyire azt az előadások idő korlátja lehetővé teszi —, mintegy keresztmetszetet adni a magyar kémiai kutatások egészéről. Tesszük ezt azért, hogy a jelenlévők is, de azok is, akik más módon szereznek majd tudomást az itt elhangzottakról, valóban áttekintést kapjanak arról, hogy milyen fontos, talán legfontosabb eredmények születtek a kémia területén.

Az ilyen alkalmak mindig arra késztetik a tudományszervezőt és a tudománnyal foglalkozót, hogy megvizsgálja, hogyan is áll a terület, amelyet művel. Hogyan áll a hazai kutatás vonatkozásában, illetve nemzetközi összevetésben. Természetesen nagyon nehéz az ilyen összevetés, de mégis a közelmúltban kidolgozott statisztikai módszerek, a rendelkezésre álló adatok lehetővé teszik az elmúlt néhány évre visszatekintve, annak megállapítását, hogy a kép nem rossz, a magyar kémiai kutatás tisztes helyet foglal el a nemzetközi kémiai kutatás egészében. Ez a tisztes hely a mai helyzetben nem megvetendő, bár a népgazdaság minden ágára elmondhatnánk ezt. Ugyanakkor bizonyos aggodalom is eltölt bennünket, vajon mennyire őrizhető meg ez a helyzet a következő öt vagy következő tíz évben vagy még hosszabb időszakban. Vannak jelek, amelyek kétséggel töltenek el, vajon a tudományos kutatáshoz — legalábbis a mi területünkön — elengedhetetlenül szükséges anyagi eszközök rendelkezésre állnak-e majd olyan mértékben, amilyen mértékben erre szükség lenne ahhoz, hogy ezt a helyet megőrizzük, eddigi színvonalunkat megtartsuk.

Nagyobb vizsgálódásra három évvel ezelőtt került sor az Osztályon, éspedig az 1980-i osztályülésen. Ott már ugyanezek az aggodalmak hangot kaptak és sajnálattal kell megállapítani azt, hogy azóta a helyzet inkább rosszabbodott, mint javult. Az akkori beszámolóból egy idézetet mondanék, utalva a Magyar Szocialista

Munkáspárt XII. Kongresszusának határozataira, amelyben egyebek között ez olvasható: „A tudományos teljesítmény eredményességének megfelelő elemzésben, elismerésben részesüljön". Úgy érzem, hogy ez a kongresszusi határozat nem érvényesült kellőképpen. Persze ezen lehet vitatkozni. Nyilvánvaló az is, hogy az eredményekről csak egészükben beszélhetünk. Ha a magyar kémiáról azt mondom, hogy tisztes helyet foglal el a nemzetközi kutatásban, akkor ez az egészére vonatkozik, amiben természetesen vannak kiváló, középszerű és sajnos selejtes eredmények is. Ezeknek az eloszlása minden bizonnyal Gauss-görbe szerint írható le. Azon megint lehetne vitatkozni, hogy mennyire torzult ez a Gauss-görbe, valószínűleg még többen vitatkoznának azon, hogy mi van az elnyúló rész elején, meg az elnyúló rész végén. Az azonban aligha lehet kétséges, hogy azok az előadások, amelyek itt ma bemutatásra kerülnek, a Gauss-görbének a középső részén foglalnak helyet és így alkalmasak arra, hogy tényleg a legjobb erdményekről adjanak képet. Találunk ezek között az előadások között olyanokat, amelyek kifejezetten alapkutatás jellegűek, nagyon helyesen, mert az az elsődleges dolgunk, hogy a kémiai fundamentális kutatásokkal foglalkozzunk. Azért használtam ezt az idegen szót, amit különben nagyon nem kedvelek, mert az alapkutatásnak pejoratív kicsengése van, a fundamentálisnak azonban nem, mert kutatás legyen a talpán, amely méltó arra, hogy a fundamentális jelzőnek megfeleljen. Ez természetesen nem jelenti azt, hogy nem kell minden erővel arra törekednünk, hogy ott, ahol látszik a lehetőség több-kevesebb áttétellel gyakorlati alkalmazásra leljenek a kutatásaink, ezeket az áttételeket megkeressük és megpróbáljuk azt, hogy a gyakorlatba átültethető eredményeket tényleg vegye is át a gyakorlat.

Sajnos, ez sem kizárólag a kutatón múlik. Az nagy baj, ha a kutatók energiájának javarészét nem az eredmények elérése emészti fel, hanem az eredmények értékesítése. Akkor valami zavar van a kínálat és a kereslet piacain. Ilyen bajokat határozottan érzünk, ennek is már három évvel ezelőtt hangot adtunk és azóta sem változott lényegében a helyzet. Sajnos, azt kell mondanom: a jóval korábbi évek, évtizedek kedvezőbb példákat nyújtanak arra, hogy a magyar ipar igényelte a magyar kutatásnak, köztük a kémiai kutatásnak az eredményeit. Mindenki előtt ismeretes példára utalok. Igaz, hogy az Egyesült Izzó a kémiai iparnak a szélén helyezkedik el, de a wolfram-gyártást mégiscsak a kémiai iparhoz kell sorolni és az, hogy a két világháború között az Egyesült Izzónak világhírű gyártmányai voltak, elsősorban az ASCHNER alapította, PFEIFER IGNÁC szervezte és később BRÓDY által vezetett, ma Bródy Laboratóriumnak hívott intézménynek akkori munkásságához fűződik. Ma a Bródy Laboratóriumban nem igazi alapkutatással foglalkoznak, BRÓDY nevét csak a laboratórium őrzi, az ott folyó kutatások szelleme aligha.

A gyógyszerkutatás terén is arra figyelhetünk fel, hogy — bár itt található, azt hiszem, a mai magyar iparban a legnagyobb érzékenység a hazai termékekre —, ez talán ott sem elég. SCHAY akadémikus említette a közelmúltban, hogy a magyar gumiiparnak a mai eredményeit is jórészt az alapozta meg, hogy volt arra figyelő,

igényes „iparos", aki érzékelte a tudományos eredmények, tudományos kutatás távlati jelentőségét és hasznát a gyakorlat terén is.

Én azt hiszem, hogy mindannyian, akik itt vagyunk, reméljük nem kell soká várnunk arra, hogy a mostaninál optimistább hangvételű bevezető hangozzék el majd a Kémiai Tudományok Osztályának valamelyik ülésén.

Az itt következő előadásoknak a tudományos tartalma, igényessége erre minden esetre reményt ad. A kínálat vonatkozásában nem állunk rosszul. Jó lenne, hogy ha az igény, az alkalmazási készség területén is megtalálhatnánk ugyanezt a fejlődést.

REAKCIÓCENTRUM-ELTOLÓDÁS EGYES FÉMEKKEL KATALIZÁLT REAKCIÓBAN

TÉTÉNYI PÁL
az MTA rendes tagja
PAÁL ZOLTÁN

(MTA Izotóp Intézete, Budapest 1525, Pf. 77)

BALANDIN [1] a reakció indexének nevezte a reaktánsnak azt az atomcsoportját, amely a katalizátor felületi atomjaival együtt a tulajdonképpeni katalitikus átalakulásban részt vett. Már a korai munkákban is történt utalás arra, hogy az indexen kívül molekularészek befolyásol(hat)ják a katalitikus folyamatot. Az idők folyamán a katalízis különböző elméletei sajátos ingadozással fordultak a katalitikus aktus lokalizált vagy delokalizált volta felé. A katalízis elektronelmélete [2] például a katalitikus aktivitást a felület kollektív elektrontulajdonságaival hozza összefüggésbe; itt az aktív centrumok szerepe elmosódik. Az elméletet eredetileg félvezetőkre fejlesztették ki. KNOR megfogalmazása [3] fémekre az elméletet úgy teszi érvényessé, hogy a felületi kötést képező lokalizált elektronok és a delokalizált „elektrontenger" kölcsönhatását tételezi fel. Szerinte a katalitikus sajátságokat éppen e kétféle elektronok aránya határozza meg. A másik szélsőséget azok az elképzelések képviselik, amelyek szerint mindig csak egyetlenegy atom tekinthető aktív mag körül lévő ligandumok [4]. A katalitikusan aktív együttes, az ún. „ensemble" elmélet, ill. annak modern változata [5] képviseli véleményünk szerint az ésszerű középutat. Ez — a sztereoszelektív katalízis újabb eredményeivel együtt — rávilágít a teljes molekula és a szilárd katalizátorfelület egy körülhatárolt részének a fontosságára.

Az itt felsorolandó eredmények távolról sem ölelik fel az Izotóp Intézet katalitikus kutatásainak teljes spektrumát; részletesebb beszámolókat a Kémiai Tudományok Osztálya előtt 1976-ban [6] és 1979-ben [7] volt alkalmunk tartani.

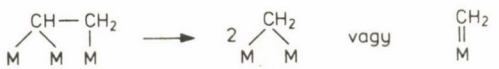
Előadásunkban olyan katalitikus reakciókat mutatunk be, ahol bizonyítható, hogy a felület és a reaktáns közti kölcsönhatás nem szorítkozik egyetlen reagáló atomcsoportra. Példáinkban ez úgy mutatkozik meg, hogy a reakció során a molekulák a felületen elmozdulnak, vagy pedig az aktív centrum támadása a reaktáns több atomját is eléri. Ezáltal a reakciók az egyszerű „adszorpció—reakció—deszorpció" séma alapján vártnál bonyolultabb módon mennek végbe. Erre a jelenségre a „reakciócentrum-eltolódás" („reaction centre shift") megjelölést javasoljuk. A következőkben négy példát kívánunk ismertetni: a sokrétű példákból is látható, hogy e fogalom inkább laza gyűjtőnév, a jelenség miként jére utal, és semmiképpen sem kívánjuk merev besorolási kategóriává változtatni. A felsorolt példák egy része csupán aránylag kis hozamú mellékreakció. Ez is mutatja, hogy milyen fontos a teljes

termékspektrum figyelemmel kísérése, hiszen aránylag kis hozammal megjelenő termékekből elméletileg fontos következtetéseket lehet levonni.

Példáink a következő reakciók lesznek:

— vázátrendeződéses hidrogenolízis platinafémeken;
— legalább egy kvaterner szénatomot tartalmazó szénhidrogének hidrogenolízise;
— öttagú gyűrűs vegyületek képződése és felnyilása;
— ciklopentán keletkezése ciklohexanolból.

Valamennyi felsorolt példában a szén-szén kötés felszakadásának valamely változata játszik alapvető szerepet. Általánosan elfogadott, hogy ezt, a hidrogenolízisnek nevezett reakciót több C—H kötés felhasználása előzi meg és a kötésszakadás a többszörösen a felülethez kötött köztitermékekben játszódik le [8, 9]. Ennek legegyszerűbb példája az etán hidrogenolizise (I. séma):



I. séma

jól illusztrálja a reakció többpontos jellegét. Nagyobb molekuláknál a reakció súlypontja áthelyeződhet a molekulán belül. Ennek legegyszerűbb esete a propán hidrogenolizise, amelynek aktiválási energiája lényegesen kisebb az etánnál észleltnél. Itt a három szénatom együttes — valószínűleg π-allil jellegű kölcsönhatása könnyíti meg a reakciót [6]. Nikkel esetében, amely fém π-komplexképző hajlama gyengébb — ez a különbség kisebb. Neopentán esetében a legtöbb fémen ismét az etánhoz hasonló értéket kapunk, hiszen a kvaterner szénatom nem képes kölcsönhatni a felülettel.

1. Vázátrendeződéses hidrogenolízis

SÁRKÁNY, GUCZI és TÉTÉNYI [10] írták le először, hogy neopentán palládiumon lejátszódó hidrogenolízise során a termékben nem elhanyagolható mennyiségű *n*-bután jelentkezik meg. A *n*-bután keletkezésének szelektivitása 2—4% volt és a hidrogénnyomás növelésével nőtt (1. táblázat). Az idézett közleményben a jelenség magyarázata az volt, hogy a neopentán bizonyára részben előbb izomerizálódik, mint hidrogenolizál, hiszen — más irodalmi hivatkozásokkal ellentétben [8, 11] — a palládiumnak némi izomerizációs aktivitását is meg lehetett figyelni. Ennek hidrogénfüggése megegyezett az előbb említettel (1. táblázat).

Neohexán (2,2-dimetil-bután) esetében hasonló jelenséget lehetett észlelni, négy VIII csoportbeli fém: Pt, Pd, Rh, Ir jelenlétében [12]: a vázizomerizációval együtt n-pentán is megjelent a termékek között. Keletkezésének szelektivitása magasabb hőmérsékleteken, ill. kisebb hidrogénnyomásnál csökkent (1. ábra), ugyanakkor a hidrogenolízis teljes hozama, ill. szelektivitása erősen nőtt. Neohexánból vázizomerek csak az ún. kötéseltolódásos („bond shift") reakcióval keletkezhenek [8]: mindkét

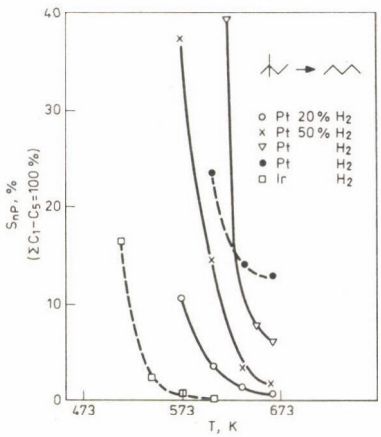
1. táblázat

Hidrogenolízistermékek eloszlása és az izomerizáció szelektivitása neopentánból [6]

Katalizátor: Pd-korom, $p_{neopentán} = 1{,}33$ kPa

T, K	p_{H_2}, kPa	Termékek, %			S_{izo}, %
		C_1—C_3	i—C_4H_{10}	n—C_4H_{10}	
558	42	62,7	33,2	4,1	2,3
	29	65,6	33,2	3,9	1,2
	15	85,9	12,2	1,9	0,5
585	75	62,1	33,3	4,6	3,7
	58	67,8	28,6	3,6	1,8
	44	74,5	22,7	2,8	nyomok

várható izomert sikerült kimutatni, mégpedig mindig több (mintegy kétszer annyi) 2,3-dimetil-bután, mint 3-metil-pentánt. Ezen izomerek szelektivitása párhuzamosan változott a n-pentánéval a hidrogén mennyiségének függvényében. Megjegyzendő, hogy a reakció nem korlátozódik a kvaterner szénatomot tartalmazó vegyületekre. n-Heptán hidrogenolízistermékei között pl. metil-pentánokat sikerült kimutatni [13].



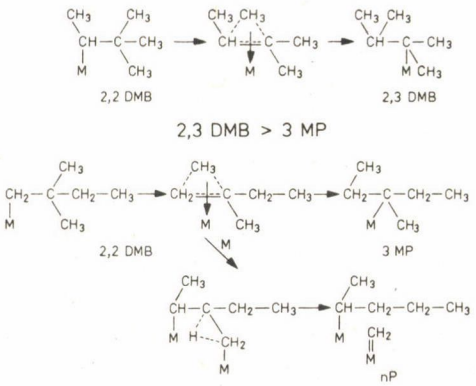
1. ábra. n-Pentán képződésének szelektivitása 2,2-dimetil-bután hidrogenolízisénél. Impulzus rendszer

Ennek hozama is nagyobb hidrogénnyomásnál mutat — elég lapos — maximumot, mint a hidrogenolízis összes hozama.

Mivel a deszorbeált termékek újraadszorpciója és másodlagos reakciója az említett körülmények között valószínűtlen [14], fel kell tételezni, hogy az izomerizáció és a hidrogenolízis egy lépésben, a reakciócentrum eltolódása útján játszódik le. A neopentán izomerizációjának legvalószínűbb útja a McKervey, Rooney, Samman [15] által javasolt egy centrumos mechanizmus. Feltételezzük, hogy ez kétféleképpen mehet végbe. A — valószínűbb — esetben, amikor egy metil- és egy etil-csoport vesz részt a reakcióban, 2,3-dimetil-bután keletkezik. Ha azonban mindkét reagáló

partner metil-csoport, a 3-metil-pentán izomer terméken kívül n-pentán is keletkezhet, mégpedig nem a szokványos többszörösen disszociált köztitermékeken keresztül (ami a hidrogenolízis elfogadott reakciója [8, 9]), hanem olyan, kevéssé disszociált felületi komplexen keresztül, amelynek a több felületi hidrogén kedvez (2. ábra).

E rakció lejátszódása mellett szól az is, hogy a legnagyobb izomerizációs aktivitású platinán a neopentán hidrogenolízisének aktiválási energiája a propánéhoz, nem pedig az etánéhoz hasonló [6]. Itt a hidrogenolízis döntő mértékben a vázátrendeződéssel együtt játszódik le.



2. ábra. Izomerizáció és vázátrendeződéses hidrogenolízis reakcióútjai 2,2-dimetil-bután átalakulásánál

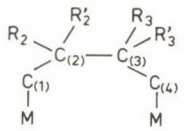
2. Kvaterner szénatomot tartalmazó szénhidrogének hidrogenolízise

Az előbbiekben rámutattunk az 1,2-, az 1,3- és az 1,2,3-adszorpció különbségére a hidrogenolízisben. Felmerül a kérdés: vajon még távolabb eső szénatomok adszorpciója nem vezethet-e hidrogenolízishez. Ezt a problémát kvaterner szénatomokat tartalmazó alkánok példáján vizsgáltuk. Mint ahogyan a neopentánnál az egy kvaterner szénatom következtében az 1-es és a 3-as szénatom csak egymástól elszigetelt módon adszorbeálódhat, éppen ilyen a helyzet a 2,2-dimetil-, a 2,2,3-trimetil- és leginkább a 2,2,3,3-tetrametil-bután esetében. Ez utóbbi alkánnál csakis 1,4-adszorpció lehetséges. LECLERCQ és munkatársai vizsgálatai szerint elvben az ilyen adszorpció is vezethet hidrogenolízishez [16].

Platina katalizátoron a reakció sebessége maximumot mutat a hidrogénnyomás függvényében [17]. A maximumban mért relatív reakciósebességek a molekula elágazottságának mértékében nőnek. A kvaterner szénatom melletti (nem metilcsoporthoz vezető) szén—szén kötés hasadásának valószínűsége sokkal nagyobb a demetileződésnél.

Nyilvánvaló, hogy a molekula kezdetben 1,4-adszorpciót szenved és a két „pillér" között az a leggyengébb C—C kötés szakad el, amelyik nem is érintkezik a katalizátorral: a reakciócentrum áthelyeződik a támadás pontjáról a molekula egy másik helyére (lásd II. séma).

Ez az áthelyeződés okozza azt a heterogén katalízisben ritkán megfigyelhető jelenséget, hogy a reakcióképesség közvetlen összefüggést mutat a felszakadó C_2—C_3



II. séma

kötés energiájával (2. táblázat). Az esetek többségében, ahol a katalizátor és a reaktáns között képződő kötések energiája is szerepet játszik a bruttó reaktivitás mértékének kialakulásában ilyen összefüggés általában nem tapasztalható [6] (gondoljunk pl. az „erősebb" — nagyobb energiájú — C—H kötés kiemelkedően nagyobb reakcióképességére a „gyengébb" — kisebb energiájú — C—C kötéshez képest fémkatalizátorokon, azaz arra, hogy a H—D csere és dehidrogénezés sokkal készségesebben játszódik le, mint a C—C kötés felszakadásával járó legtöbb reakció).

2. táblázat

A $C_{(2)}$—$C_{(3)}$ kötésdisszociációs energiák és reakcióképessége helyettesített butánokban [17]

Katalizátor: Pt-korom, a reakcióképességet a hidrogénnyomás függvényében észlelt maximális reakciósebességek alapján számítottuk. T = 603 K, p_{H_2} = 5—20 kPa; p_{HC} = 1,23 kPa.

Alkán	C—C energia kJ/mol*	Relatív reakcióképesség
2,2-Dimetil-bután	322	1,00
2,2,3-Trimetil-bután	306	2,82
2,2,3,3-Tetrametil-bután	283	4,06

*S. W. BENSON, Thermochemical Kinetics, Wiley, New York, 1968.

Ez a hatás még nikkel esetében is érvényesül, ahol pedig a demetileződés az uralkodó reakció. A 2,2,3-trimetil-bután töredékeinek relatív koncentrációja azt mutatja, hogy az izobután nemcsak fokozatos demetileződés, hanem egy más reakció útján is képződhet [17]. Ez nyilvánvalóan a kvaterner-tercier C—C kötés szakadása, ami propánt és izobutánt eredményez.

A töredéktermékek anyagmérlege szintén a belső C—C kötés szakadására utal. Ha a hidrogenolízis kizárólag egymásutáni demetilezés útján játszódna le:

$$C_n \rightarrow C_{n-1} + CH_4 \rightarrow C_{n-2} + CH_4 \rightarrow \ldots, \qquad (1)$$

akkor a metánra nézve az anyagmérlegben teljesülnie kellene a III. séma egyenletének:

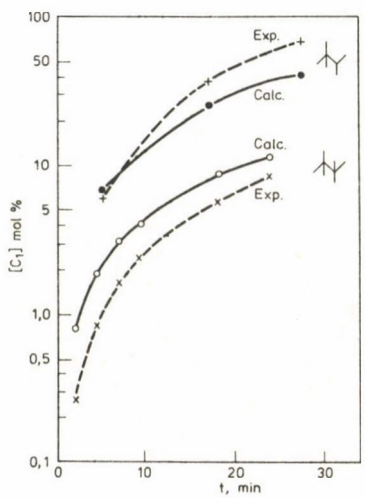
$$[C_1]=[C_{n-1}]+2[C_{n-2}]+3[C_{n-3}]+4[C_{n-4}]\cdots\cdots$$

$$[C_1]_{Exp} \geq [C_1]_{Calc} \qquad [C_1]_{Exp} < [C_1]_{Calc}$$

III. séma

A sémából látható, hogy tiszta végdemetilezés esetében a talált metánhozamnak $(C_1)_{calc.}$ egyenlőnek (vagy a másodlagos szakadások figyelembevételével nagyobbnak) kellene lennie a számítottnál $(C_1)_{exp.}$, míg belső szakadás felléptekor fordított a helyzet.

A 3. ábra az így számított és a mért metán mennyiségét hasonlítja össze. Látható, hogy a metán mért mennyisége 2,2,3-trimetil-bután esetében csak a legkisebb



3. ábra. Miért (exp.) és számított (calc.) metánhozamok helyettesített butánok hidrogenolízisénél. A számítás a III. séma egyenlete alapján történt. Katalizátor: Ni, cirkulációs rendszert, T = 505 K, H_2: szénhidrogén arány = 1:3,5

kontaktidőnél, a 2,2,3,3-tetrametil-butánnál viszont valamennyi kontaktidőnél kisebb az egyenletből számítottnál, ami azt jelenti, hogy valamelyik nagyobb töredékből több képződött, mint a komplementer metánból. Ez belső kötésszakadásra utal, ami eszerint még nikkel esetében sem elhanyagolható folyamat.

3. Öttagú gyűrűk felnyílása

Ciklopentán-gyűrűs vegyületek szén-szén kötésének szakadása számos fémen (elsősorban Pt, Pd, Ir, Rh jelenlétében) a kiindulási szénhidrogénnel azonos szénatomszámú alkánt képez ún. gyűrűfelnyílási reakcióban. E folyamatnak az aktiválási energiája általában jóval kisebb a töredéktermékek képződését eredményező hidrogenolízisénél [6, 9, 18, 19] (3. táblázat). A folyamat másik sajátossága, hogy — helyettesített ciklopentánoknál — erős szelektivitást mutat: a felnyílás elsősorban a helyettesítőtől távol következik be [9, 14, 20, 21]. A hidrogén vivőgázban nyert szelektivitási értékeket a 4. táblázat foglalja össze. Ez az érték azonban erősen

3. táblázat

A C_5 gyűrű felnyílásának és az alkánok hidrogenolízisének aktiválási energiája

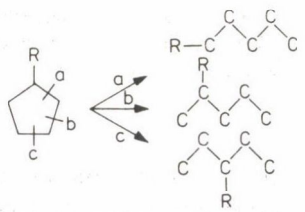
Katalizátor	Kiindulási szénhidrogén	E_a kJ/mol
Pt	n-pentán[a]	179
	ciklopentán[a]	106
	3-metil-pentán[b]	167
	metil-ciklopentán[b]	107
Rh	n-pentán[a]	117
	ciklopentán[a]	54
Ni	n-pentán[a]	142
	ciklopentán[a]	117

[a] Cirkulációs rendszer, 10:1 hidrogén:szénhidrogén arány
[b] Impulzus rendszer, 3 µl szénhidrogén hidrogén vivőgázba

4. táblázat

A gyűrűfelnyílás szelektivitása különböző fémeken

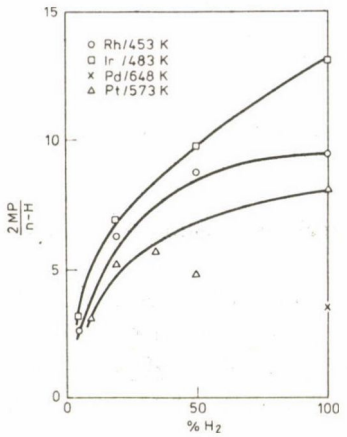
Kiindulási szénhidrogén	*b*/a arány, ha a katalizátor [a] Pt	Pd	Ir	Rh	Ru	Hivatkozás
Metil-ciklopentán	9,8	2,9	32,4	6,5	1,7	[14][b]
	7,9	—	6,9	21,5		[20][c]
Etil-ciklopentán	3,7	—	10,5	7,5		[20][c]



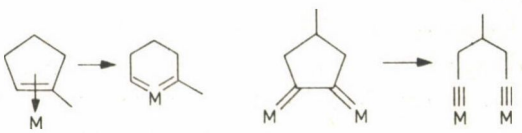
[b] Impulzus rendszer, H_2 vivőgáz, T = 603 K, Pt; 648 K; Pd; 468 K; Ir; 453 K; Rh; 543 K Ru. Hordozómentes fémek.
[c] Áramló rendszer, H_2 jelenlétében, T = 533—583 K, aktívszén hordozós fémek.

függ a szénhidrogén és hidrogén arányától. Kevesebb hidrogén jelenlétében a szelektivitás csökken (4. ábra).

A francia katalitikus iskola a gyűrűfelnyílást az alkánhidrogenolízissel analóg köztitermékkel magyarázta (IV. séma) [22]. Ez azonban szerintünk nem magyarázza kielégítően a fenti jelenségeket. Elképzelésünk szerint az alkil-ciklopentánok fokozott reakcióképességét reaktív adszorpciójuk eltérő típusa okozza. A molekula lapszerűen,

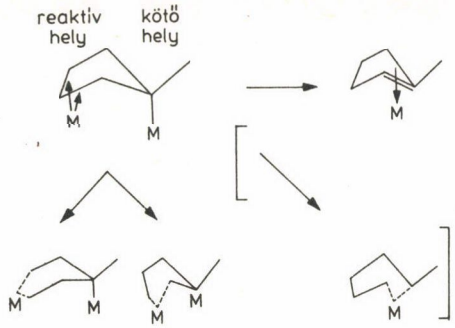


4. ábra. Metil-ciklopentán gyűrűfelnyílásának szelektivitása a hidrogénnyomás függvényében. Impulzus rendszer, különböző hidrogéntartalmú vivőgázok



IV. séma

fekvő helyzetben kötődik a felülethez. Az elsődleges adszorpció a tercier szénatomon következne be. Ezen az ún. kötő helyen adszorbeálódik elsőnek a szénhidrogén. Elegendő hidrogénben a fő reakció, a gyűrűfelnyílás egy másik aktív centrum — feltehetőleg a szomszédos fématom — közreműködésével következik be, a helyettesítőtől távolabb eső kötéseken (5. ábra). Ez az oka annak, hogy ilyen sajátos gyűrűfelnyílási reakció csak azon a négy fémen játszódik le, amelyek atomátmérője bizonyos szűk határok közé esik [14]. Hidrogén távollétében a termékben megnő a metil-ciklopentán mennyisége; a dehidrogénezést a n-hexán hozamának relatív növekedése kíséri. Feltehető, hogy ha a hidrogén nem foglalja el a katalitikusan aktív fématomok egyes pályáit, egy-egy fématom a molekula több szénatomjával is kölcsönhatásba léphet és dehidrogénezés, esetleg a kötő hely melletti, C—C kötés n-hexánhoz vezető gyűrűfelnyílása játszódhat le (5. ábra).



5. ábra. A metil-ciklopentán reakciói egy, ill. két fématomon

4. Ciklizációs CO elimináció ciklohexanolból

Ciklohexanol fémkatalizátorokon elsősorban dehidrogéneződik. Ez a reakció a legtöbb fémen ciklohexanonig megy, de nikkel, palládium és platina esetén jelentős mennyiségű fenol keletkezését sikerült megfigyelni [23, 24]. Radioaktív nyomjelzése kísérletek azt mutatták, hogy a fenol nagyrésze ciklohexanon köztitermék deszorpciója nélkül keletkezett.

Feltételezzük, hogy a reakció a poláros oxigén és a katalizátor között kezdődik. Ezt spektroszkópiai mérések is alátámasztják [25]. Platinán (valamint nikkelen és ródiumon is) adszorbeált ciklohexanol infravörös spektrumában az alábbi jellegzetességek figyelhetők meg:

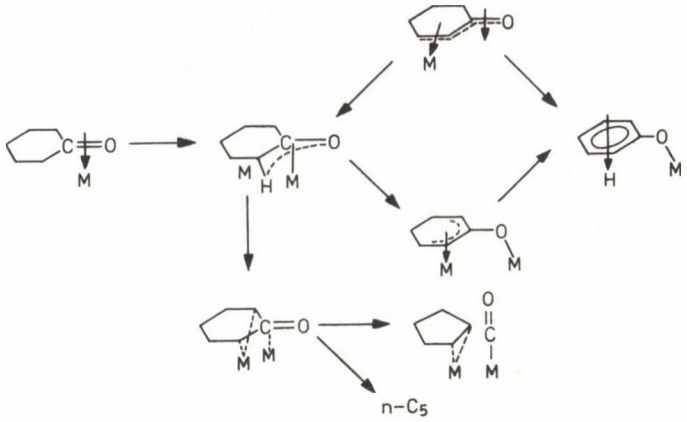
a) felületi karbonil képződése;

b) a karbonilcsoport melletti szénatomok kölcsönhatása a felülettel;

c) magasabb hőmérsékleteken CO kihasadása a molekulából.

Az *a*) folyamat nyilvánvalóan a ciklohexanonhoz vezető dehidrogénezéssel azonosítható. A fenolhoz vezető további dehidrogénezés pedig megköveteli azt, hogy a katalizátor ne csak az oxigéntartalmú molekularésszel, hanem a szénhidrogéngyűrűvel is kölcsönhatásba lépjen. Ezt jelzi a *b*) megfigyelés. A *c*) pontban említett jelenség a gyűrű felhasadásával van összefüggésben.

A *b*) és *c*) folyamatok értelemszerűen azt jelentik, hogy a reakciócentrum áttolódik az eredeti támadáspontról egy másik helyre (6. ábra). Itt most nem kívánunk részletesen foglalkozni a fenol képződésének korábban már részletesen tárgyalt útjával [23—25], hanem a molekula felhasadásának egy sajátos mellékreakciójára szeretnénk a figyelmet felhívni. A töredéktermékek között ugyanis — jóllehet aránylag kis mennyiségben — ciklopentánt figyeltünk meg. Ciklohexanolból jóval több ciklopentán keletkezik, mint ciklohexánból. Ez utóbbi vegyület gyűrűjének felnyílása igen lassú reakció és a nyomokban jelenlévő metil-ciklopentán azt mutatja, hogy a ciklopentán az utóbbi esetben valószínűleg ennek a $C_6 \rightarrow C_5$ gyűrűszűküléses reakciónak a másodlagos terméke (5. táblázat). Ez nem lehet érvényes a ciklohexanol-



6. ábra. Ciklohexanol dehidrogénezése, ill. ciklizációs CO eliminációja

5. táblázat

Nyílt láncú és gyűrűs hidrogenolízistermékek keletkezése ciklohexánból és ciklohexanolból 0,4 g Pt, vivőgáz N_2, µl-es impulzusok

Kiindulási anyag	T, K	Összetétel, mol %			
		C_1—C_6 alkánok	cP	McP	C_6 gyűrűs
Ciklohexán	513	0,037	—	0,0018	99,96
	573	0,484	0,0023	0,0023	99,51
	633	2,00	0,0094	0,0030	97,99
Ciklohexanol	513	0,55	0,031	—	99,48
	573	1,90	0,11	—	98,00
	633	8,50	0,49	—	91,00

6. táblázat

Ciklopentán/n-pentán arány különböző kiindulási anyagok esetében

Kiindulási vegyület	Vivőgáz	Ciklopentán/n-pentán x 10^3		
		T, K: 513	573	633
Ciklohexanol	H_2	6	22	40
	N_2	86	85	166
n-pentán	N_2	1,2	5,3	2,1

ra, ahol metil-ciklopentán nem keletkezik. Ugyancsak kizárható a hidrogenolízis során keletkező n-pentán másodlagos gyűrűzáródása, mert:

— ciklohexanolból a ciklopentán (n-pentán arány jóval nagyobb, mint n-pentánból, annak ellenére, hogy az n-pentán jóval nagyobb koncentrációban, készségesebben reagálhatna (6. táblázat);

— nikkelen a platinával összemérhető mennyiségű ciklopentán keletkezik [26], annak ellenére, hogy a n-pentán→ciklopentán reakció ezen a fémen nem mutatható ki [14];

— nitrogénben több ciklopentán keletkezik, mint hidrogénben, pedig a közvetlen gyűrűzárásra a hidrogén hatása fordított: hidrogén távollétében nem játszódik le ciklizáció [27].

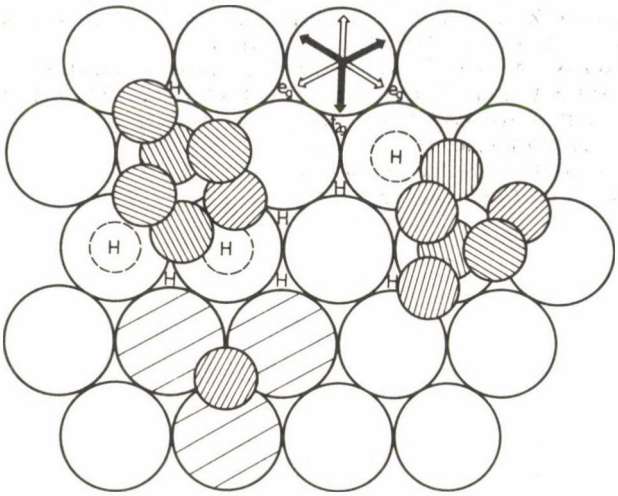
Végeredményben azt kell feltételeznünk, hogy az alkoholos (ill. valószínűbb, hogy a képződő ketonos) funkciós csoport elsődleges adszorpciója után a reakció centruma — bár kis szelektivitással — a két alfa-helyzetű szénatomra tolódhat át oly módon, hogy a szén-monoxid kihasadása után a töredékmolekula két vége összekapcsolódhat. Itt a katalizátor felülete irányítja a lapszerűen adszorbeálódott molekulát annak bomlása után egy újabb kitüntetett geometria felvételére (6. ábra).

Következtetések

A reakciócentrum-eltolódást szén—szén kötésfelszakadásos reakcióknál figyeltük meg. Egyrészt olyan reakciók tartoznak ide, ahol a reagáló molekula szerkezetéből következik az, hogy más kötésének kell reakcióba lépnie, mint ahol a primer adszorpció megtörtént. Másrészt azonban — és ezek az esetek vannak többségben — a molekula szerkezetének, a katalizátor felületi geometriájának és a legtöbb esetben valamilyen más, jelenlévő „asztöchiometrikus komponensnek" [28] a sajátos kölcsönhatása eredményeképpen jön létre a katalítikus folyamatok e különleges fajtája. A felsorolt reakciók lejátszódása érveket szolgáltat a bevezetőben említett „egyatomos—többatomos aktív hely" vitában, mégpedig az utóbbi javára.

Nem kétséges, hogy vannak olyan folyamatok, ahol a komplex, ill. a heterogén katalizátor által serkentett folyamat lényegében azonos módon játszódik le. Helyesnek tekinthető Rooney és Webb azon megfigyelése, hogy a π-, ill. a π-allil-komplexek részvételével lejátszódó folyamatok egy részét — talán leginkább a hidrogénezéses folyamatokat — ide kell sorolni [3, 29]. Láttuk azonban, hogy éppen egy π-allil-adszorpció létrejötte segítheti elő a propán és nagyobb alkánok hidrogenolízisét, amely reakció további fázisaiban többpontos adszorpciót kell feltételeznünk. Nem szabad továbbá elfelejtenünk, hogy a fémek felületi atomjainak jóval kevesebb lehetősége van ligandumcserére, mint az egymagvú komplexeknek, hiszen a tömbi fém felé eső többi fématomok — ha ezeket is ligandumoknak tekintjük — vajmi nehezen cserélhetők. A szomszédos fématomok pedig — a fém közös elektrongáza révén — lekötik a felületi elektronpályák nagy részét. (Jóval kevésbé vonatkozik mindez az éleken vagy a csúcsokon lévő fématomokra, amelyek azonban éppen nagyobb reakcióképességük folytán könnyebben is dezaktiválódnak.) Ha a megmaradó néhány felületi szabad koordinációs helyet más anyagok (pl. hidrogén, CO stb.) foglalják el, épp ezáltal válik lehetségessé a szomszédos fématomok kölcsönhatása a reagáló molekulával. Jól szemlélteti ezt a ciklopentán-gyűrű felnyílásának atomi modellje (7.

ábra) [30]. Itt a legaktívabb atomközi helyeket hidrogénatomok foglalhatják el, megakadályozván azt, hogy egy fématommal többszörös kötés létesüljön, ami pl. az 5. ábra jobb oldalán bemutatott reakciókhoz vezet. Szénatom ugyanilyen helyzetben dezaktiválja a környező fématomokat. Ugyanakkor ott, ahol a hidrogén reakciópartner (a ciklohexanol gyűrűjének felhasználásánál) a hidrogén inkább a n-pentán, mint a több aktív helyet igénylő ciklopentán képződése felé tolja el a reakciót.



7. ábra. Hidrogén és szén hatásának sematikus rajza a Pt(111) felületén. Nagy üres körök: Pt-atomok, kis vonalkázott körök: C-atomok (léptékhelyesen). Az atomok között, ill. az atomok tetején szorbeálódott hidrogénatomokat „H"-val jelöltük. A C_5-gyűrűs reakciók az atomok tetején játszódnak le (mind a gyűrűzárás, mind a gyűrűfelnyílás esetét bemutatjuk). Ez akkor lehetséges, ha az atomközti pozíciókat H foglalja el, de nem lehetséges, ha ugyanezen a helyen egy C-atom ül (ritka vonalkázás)

IRODALOM

1. Balandin, A. A.: Adv. Catalysis, *19*, 1 (1969).
2. Wolkenstein, Th.: Adv. Catalysis, *12*, 189 (1960).
3. Knor, Z.: *in* „Surface and Defect Properties of Solids" (M.W. Roberts and J.M. Thomas, Eds), Vol. 6, p. 139, The Chemical Society, London, 1977; Knor, Z.: Kém. Közlemények, *55*, 81 (1981).
4. Rooney, J. J.: Faraday Disc. Chem. Soc., *72*, 80 (1981);
5. Sachtler, W. M. H.: Faraday Disc. Chem. Soc., *72*, 7 (1981).
6. Tétényi P., Guczi L., Paál Z., Sárkány A.: Kém. Közlemények, *47*, 363 (1977).
7. Tétényi, P.: Kém. Közlemények, *54*, 531 (1980).
8. Anderson, J. R., Avery, N. R.: J. Catalysis, *5*, 446 (1966).
9. Z. Paál, P. Tétényi: *in* „Catalysis" (G. C. Bond, G. Webb, Eds), Vol. 5, p. 80, The Royal Society of Chemistry, London, 1982.
10. Sárkány, A., Guczi, L., Tétényi, P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *96*, 27 (1978).
11. Boudart, M., Ptak, L. D.: J. Catalysis, *22*, 226 (1971).
12. Paál, Z., Tétényi, P.: React. Kin. Catal. Lett., *12*, 131 (1979).
13. Zimmer, H.: Kandidátusi értekezés, Budapest, 1983.
14. Paál, Z., Térényi, P.: Nature (London), *267*, 234 (1977).
15. McKervey, M. A., Rooney, J. J., Sammann, N. G.: J. Catalysis, *30*, 330 (1973).

16. LECLERCQ, G., LECLERCQ, L., MAUREL, L.: J. Catalysis, *50*, 87 (1977).
17. ZIMMER, H., TÉTÉNYI, P., PAÁL, Z.: J. Chem. Soc. Faraday Trans., I, *78*, 3573 (1982).
18. SÁRKÁNY, A., GAÁL, J., TÓTH, L.: Proc. Int. Congr. Catal. 7th, Tokyo, 1980, Kodansha—Elsevier, Tokyo, 1981, Part A, p. 291.
19. SÁRKÁNY, A., MATUSEK, K., TÉTÉNYI, P.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, *73*, 1699 (1977).
20. BRAGIN, O. V., OLFERJEVA, T. G., PREOBRAZSENSZKIJ, A. V., LIBERMAN, A. L., KAZANSZKIJ, B. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, *202*, 339 (1972).
21. AMIR-EBRAHIMI, V., CHOPLIN, A., PARAYRE, P., GAULT, F. G.: Nouv. J. Chim., *4*, 431 (1980).
22. AMIR-EBRAHIMI, V., GAULT, F. G.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, *76*, 1735 (1980).
23. MANNINGER, I., PAÁL, Z., TÉTÉNYI, P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *97*, 439 (1978).
24. DOBROVOLSZKY, M., TÉTÉNYI, P., PAÁL, Z.: J. Catalysis *74*, 31 (1982).
25. SZILÁGYI, T., SÁRKÁNY, A., MINK, J., TÉTÉNYI, P.: J. Catalysis, *66*, 191 (1980).
26. MANNINGER I., PÉTER A., PAÁL Z., TÉTÉNYI P.: Kém. Közlemények, *44*, 35 (1975).
27. PAÁL, Z., TÉTÉNYI, P.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, *201*, 1119 (1971).
28. EIDUSZ, JA. T.: Kinetika Kataliz, *11*, 422 (1970).
29. ROONEY, J. J., WEBB, G.: J. Catalysis, *3*, 488 (1964).
30. PAÁL, Z.: Faraday Disc. Chem. Soc., *72*, 82 (1981).

AZ ALAPKUTATÁSTÓL AZ IPARI MEGVALÓSULÁSIG

FODOR LAJOS

(BME Mezőgazdasági Kémiai Technológiai Tanszék, Budapest)

GÁL SÁNDOR

(BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, Budapest)

Az eredményes kutatásokkal szemben támasztott igény az, hogy belátható időn belül azok közül minél több megvalósuljon. Ez mind a kutatóknak, mind a népgazdaságnak érdeke.

A hazai alapkutatások magas színvonala megkívánna olyan fejlesztő bázist, amely a kutatókat a realizálásig segítené. Alig van azonban olyan intézmény, ahol kísérleti üzem működik a műszaki és gazdasági kérdések vizsgálatára.

A műszaki fejlesztést célzó kutatások laboratóriumi lépcsőjében a mindig több paraméter által befolyásolt folyamatok kielégítő megismeréséhez alapos elemző munkára van szükség. A kis anyagmennyiségekkel végzett mérések — korszerű módszerek esetén — lehetővé teszik a részfolyamatok vizsgálatát és azok kölcsönhatásainak tisztázását.

A kutató ezek ismeretében a méretnövelések során szerzett tapasztalatok birtokában adhat választ az ipari realizáláskor felmerülő kérdésekre nevezetesen: hogyan?, milyen eszközökkel és milyen felkészültségű szakemberekkel együttműködve kerülhet sor a megvalósításra. Ez utóbbinak csökken a jelentősége a fejlett ipari háttérrel rendelkező országokban.

Úgy gondoljuk helyes az a megállapítás, miszerint az alapkutatásnál az egyéni, ill. kis csoportok kutatása hatásos, a fejlesztő kutatásoknál pedig a jól szervezett nagyobb egységek jutnak belátható időn belül iparilag is megvalósítható eredményekhez.

Ezért másfél évtizeddel ezelőtt az Általános és Analitikai Kémiai Tanszék és a Mezőgazdasági Kémiai Technológiai Tanszék kutatóinak egy részéből munkacsoport alakult azzal a célkitűzéssel, hogy az alapkutással elért eredményeket lehetőség szerint iparilag megvalósítsa.

Ez az együttműködés szellemi és anyagi koncentrálást eredményezett, nagyértékű műszer- és géppark célirányos felhasználását tette lehetővé, amelynek révén sikerült kidolgozni, iparilag megvalósítani néhány most ismertetésre kerülő eljárást.

Az ipari realizáláshoz természetesen elengedhetetlen volt az egyes iparvállalatok messzemenő segítése, kockázat vállalása és szakembereinek tapasztalata is.

Számos vállalat közül megemlítjük a Péti Nitrogénműveket, a Növényolajipari és Mosószergyártó Vállalatot, Vegytervet, Chinoint, HAGE-t, a külkereskedelmi vállalatok közül a Chemokomplexet, amely a Szovjetunióban és az NSZK-ban történő megvalósításokat segítette elő.

A csoport létrejöttében jelentős szerepet játszott a közös érdeklődés, amely a víznek és a felületnek a szerepére irányult a fizikai-kémiai folyamatokban. Így a különböző területeken dolgozók tapasztalatai kölcsönösen hasznosak voltak és eredményesebbé tették a munkát.

A fázisátmenetek vizsgálatára, ill. a termoplasztikus anyagokból a víz eltávolításának vizsgálatára az eszközök rendelkezésre álltak. Mérni tudtuk a hőmérséklet és az idő függvényében pl. a tömeg-, a hőszínezet-, a morfológiai változásokat.

Munkánk során — mint arról később szó lesz — új mérési módszereket is dolgoztunk ki. A megvalósult eredményeink közül példaként négy eljárás alapjait képező kutatásainkat mutatjuk be.

A négy megoldásban szerepet játszik a víz a folyamatok sebességes szempontjából, továbbá fontos az olvadék-szilárd átmenet miléntje a megvalósítás kivitelezhetőségére.

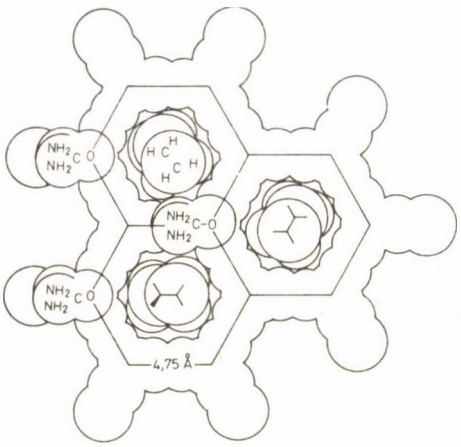
Az országos krónikus takarmányfehérje mérleghiánya indokolttá tette olyan hazai, biztonságosan felhasználható, ipari eredetű fehérje-pótló készítmények előállítását, amelyek kérődzők takarmányozására alkalmasak. A szubsztanciális karbamid etetése tényleges veszélyforrást jelent, és biológiai hasznosulása sem kielégítő. E két hátrány kiküszöbölésére a karbamidot mint nitrogénforrást olyan nagy energiatartalmú anyagokkal kapcsoltuk össze, melyek hazai eredetűek, nevezetesen növényolajipari melléktermék-, ill. hulladékzsírsavakkal és a gabonaőrlemények keményítőjével.

A zsírsav-karbamid csatorna-vegyület szerves oldószerből történő, régóta ismert előállítása ipari méretben takarmányozási célra nem jöhetett szóba. A szerves oldószerből előállított zsírsav-karbamid csatorna vegyület szobahőmérsékleten szilárd, kristályos anyag. A karbamid molekulákból felépített csatorna átmérője olyan méretű, hogy abban a zsírsavlánc szorosan illeszkedik. Az 1. ábrán látható hexagonális szerkezet csak az ún. vendégmolekula — ami most zsírsav — jelenlétében stabilis. A vendégmolekula eltávolításával a szerkezet összeomlik és a tetragonális karbamid szerkezet alakul ki.

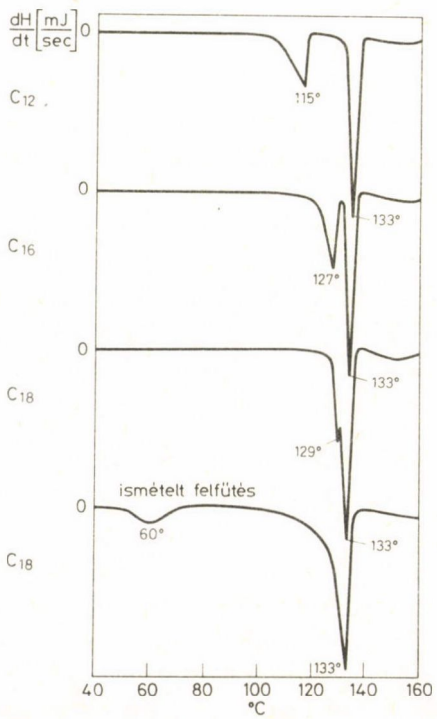
A szerves oldószerből tiszta zsírsav felhasználásával előállított addukt stabilitását DSC módszerrel zárt mintatartóban vizsgáltuk [1]. A 2. ábrán látható, hogy 120 °C környezetében a vendégmolekula kilépését endoterm csúcs jelzi, majd 133 °C körül a karbamid olvad meg. Ebből következik, hogy az addukt előállítása a már említett hulladék zsírsavakkal legfeljebb 110 °C körüli hőmérsékleten történhet. Bizonyítottuk, hogy a folyamat nem megfordítható. Az ismételt felfűtés hatására a szabad zsírsav jelenlétét az olvadási csúcs jelzi. Ez azt jelenti, hogy oldószer nélkül

karbamid és zsírsav reakciójából mérhető sebességgel nem képződik addukt: azaz a folyamat csak oldatban kivitelezhető.

Az oldószerként szóba jöhető vízben a karbamid igen jól, a zsírsavak elhanyagolható mértékben oldódnak, az addukt viszont nagyrészt alkotóira esik szét [2].



1. ábra. Zsírsav-karbamid csatorna vegyület



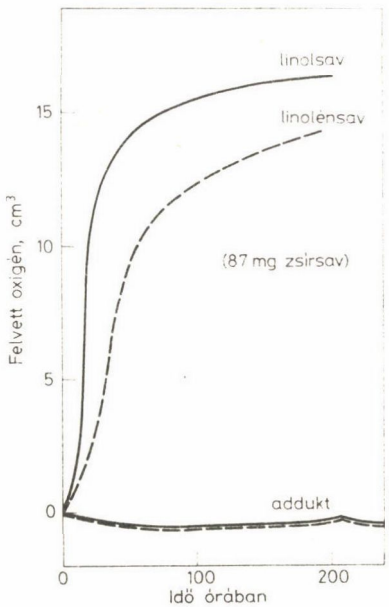
2. ábra. Szerves oldószerből előállított zsírsav-karbamid addukt DSC görbéi

A karbamidoldat és zsírsav intenzív keverésével 25—50 °C közötti hőmérsékleteken kis sebességgel és rossz kitermeléssel képződik addukt.

A folyamat teljessé tételét két tényező akadályozza: az addukt képződés hatására a karbamid oldat koncentrációjának csökkenése, másrészt a zsírsavak asszociátumainak lassú szétesése.

E negatív hatások a hőmérséklet növelésével csökkenthetők, mivel magasabb hőmérsékleten töményebb karbamid oldat állítható elő és az asszociált zsírsavak száma kisebb. További előnyt jelent az a tény, hogy koncentrált karbamid oldatban sokszorta jobban oldódnak a zsírsavak, mint vízben. Ez azzal magyarázható, hogy az érintkező felületeken addukt képződik, amely oldódik a koncentrált karbamid oldatban.

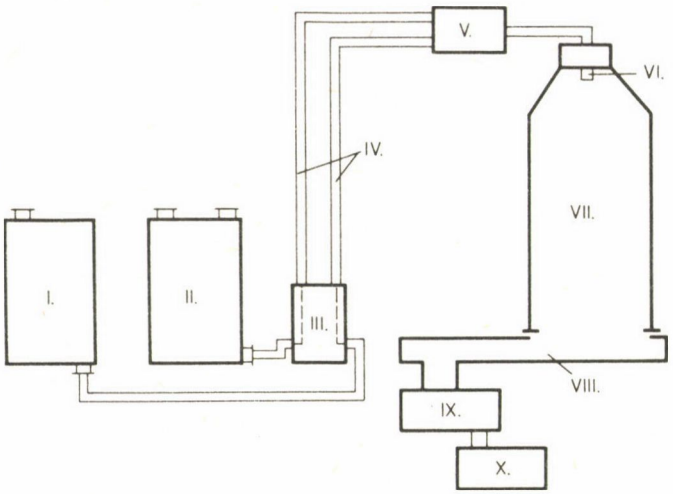
Bizonyítottuk, hogy adduktot termelékenyen és gazdaságosan úgy lehet előállítani, ha intenzív keverés közben a hőmérséklet 100—110 °C körül van, a karbamid oldat koncentrációja a lehető legnagyobb és az addukt képződés után feleslegessé váló víz a lehető leggyorsabban eltávozik.



3. ábra. Oxigén felvétel 37 C-on

E négy feltétel együttes biztosítása már laboratóriumi körülmények között is csak úgy volt megoldható, ha 100 °C körüli hőmérsékletű anyagot intenzív keverés közben porlasztottuk: A képződött termék gyakorlatilag vízmentes, kristályos addukt volt. Annak ellenére, hogy a cseppekre bontás után a hidrofób sajátságot mutató addukt felületéről a víz pillanatok alatt eltávozik, lehűtve ezáltal a terméket is, a telítetlen zsírsavak oxidálódása jelentős. (Oxidált termék takarmányozási értéke kicsi, ill. mérgező az anyag.)

Megállapítotuk, hogy a zsírsavak oxidálódása az intenzív keverés hatására oldatfázisban következik be. Az adduktálódás után az ún. becsomagolt zsírsavmolekula oxidálódása elhanyagolható mértékű a szabad zsírsavakéhoz képest, amelyet a 3. ábra mutat. A felvétel 37 °C-on oxigén atmoszférában készült. Eljárásunk szerint [3] az 1500 kg/ó kapacitású üzemben 40% zsírsavat és 60% karbamidot tartalmazó adduktot folytonos üzemmódban a következő módon gyártanak (4. ábra).



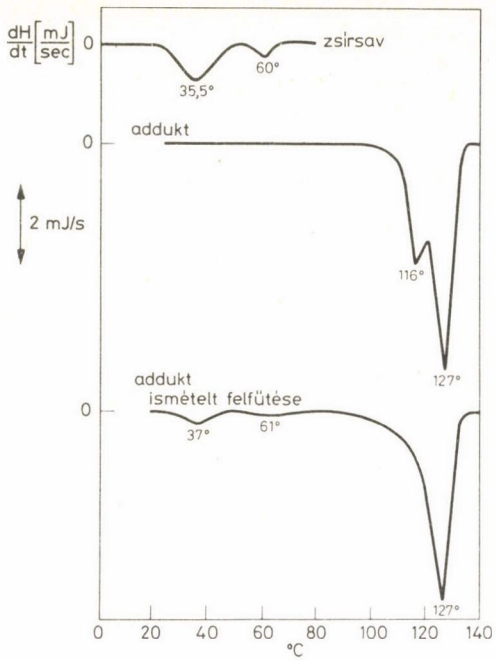
4. ábra. Zsírsav-karbamid addukt előállítás vázlata
I. zsírsav tartály; II. karmadid-oldat tartály; III. adagoló szivattyú; IV. fűtött csővezeték; V. reaktorcső; VI. egyutas porlasztófej; VII. prolasztó torony; VIII. szállítószalag; IX. szita; X. kiszerelő egység

A két tárolótartályból a szobahőmérsékleten tárolt szírsav (I), ill. a 90 °C körüli hőmérsékleten nyomás alatt tartot 86%-os karbamid oldat (II) arányszabályozott adagolással (III) zárt és fűtött csővezetéken jut (IV) el és találkozik a reaktorcsőben (V) 105 °C körüli hőmérsékleten.

E hőmérsékleten és keverésnél az adduktképződés pillanatszerű. Az ún. egyutas porlasztófejen (VI) 5 bar nyomással cseppekre bontjuk fel az anyagot. A cseppek a toronyban (VII) víztartalmukat hőtartalmuk rovására elveszítik és szilárd, porszerű kristályos termék keletkezik.

Az ipari termék vizsgálata igazolta, hogy az így előállított addukt szerkezete megegyezik a szerves oldószerből előállított addukt szerkezetével (5. ábra). Sem szabad zsírsavakat, sem szabad karbamidot nem tartalmaz, annak ellenére, hogy relatíve nagy a zsírsavtartalma. A termékből emulgeálószer és mechanikai energia igénybevétele nélkül stabilis zsír a vízben emúlzió készíthető.

A nagyüzemi takarmányozási tapasztalatok igazolták az etetési kísérletek eredményeit, amelyek szerint a karbamid nitrogénje igen jó hatásfokkal fehérjévé konvertálódik, bizonyítva ezzel az egyidejű jó zsírsav hasznosulást is. A készítmény



5. ábra. Vegyes ipari zsírsav és addukt DSC görbéi

retard hatását több oldalról bizonyítottuk a nagyüzemi tapasztalatokkal megegyezően.

A 6. ábrán a röntgendiffrakciós felvétel az addukt kristályos szerkezetét bizonyítja és a megbontás után a karbamid tetragonális elrendezésű.

Az addukt előállításának és felhasználhatóságának vizsgálata során szerzett tapasztalatainkra építve kutatásokat végeztünk a keményítő, ill. a cellulóz és karbamid között kialakítható kapcsolat lehetőségeiről. Fő törekvésünk arra irányult, hogy a részfolyamatok megismerése révén olyan gazdaságos megoldást dolgozzunk ki, amely a hazai körülmények között megvalósítható.

Az addukt képződés vizsgálata során, mint arról már szó volt, a kellő víztartalom, az emelt hőmérséklet és az intenzív keverés biztosította a folyamat gyors lejátszódását. A gazdaságos eljárás ez esetben feltételezi, hogy az energiaigényes szárítási művelettől eleve el kell tekinteni. Ez azt jelenti, hogy legfeljebb a légszáraz gabonaőrleményben lévő víztartalmat használhatjuk fel oldószerként kapcsolat létrehozásához és a kielégítő hőátadás biztosításához.

A kiindulási anyagok és azok keverékének termikus viselkedését mutatja a 7. ábra.

Az I-es görbe a légszáraz kukoricaőrlemény vízleadását,

a II-es görbe a karbamid,

6. ábra. Röntgendiffraktométeres felvételek

a III-as görbe a két anyag mechanikus keverékével készült minta viselkedését mutatja.

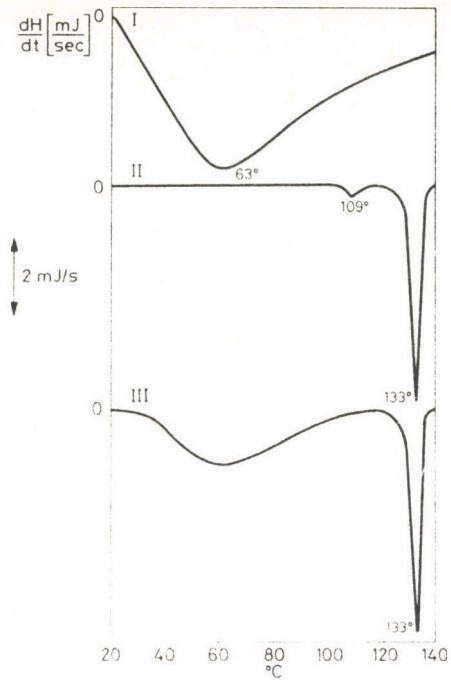
Mindhárom felvétel nyitott mintatartóval készült.

A 8. ábra hermetikusan zárt mintatartóban készült felvételt mutat. A két felvétel összehasonlításából látható, hogy a két modellben alapvetően eltérő folyamatok játszódnak le.

Nyitott tégely használata esetén a légszáraz kukoricaőrlemény víztartalma mind a tiszta őrleményből, mind a mechanikus keverékből akadálytalanul eltávozik és megjelenik a keverékben is a karbamid megolvadására jellemző DSC csúcs.

Zárt mintatartóban 140 °C-ig dinamikus körülmények között a kukoricaőrleményben semmiféle változást nem tudtunk kimutatni.

Az előzetesen vízmentesített kukoricaőrlemény és a karbamid között igen kis mértékű kölcsönhatás jött létre, amely az adszorptíve között víz kis hányadának jelenlétével magyarázható, azaz a karbamid olvadáspontja, ill. oldódása 126 °C-os csúccsal jelentkezik. A harmadik görbe az összes eddigitől eltérő lefutású. Most már tudjuk, hogy a légszáraz kukoricaőrlemény víztartalma a görbe tanusága szerint oldja a karbamidot és a karbamid 60 és 90 °C közötti hőmérsékleten helyet cserél a



7. ábra. Nyitott mintatartóban készült DSC felvételek
I. Légszáraz kukorica őrlemény; II. Karbamid; III. 83:17 kukorica őrlemény-karbamid mechanikus keverék

vízzel és egy stabilis szerkezetű anyagot kapunk, melynek tulajdonságai eltérnek a komponensek tulajdonságaitól.

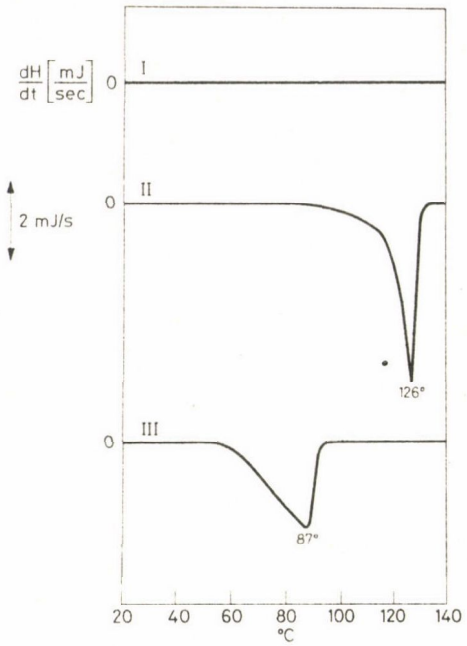
A folyamat részletes vizsgálatát ugyancsak zárt mintatartóban különböző koncentrációjú légszáraz kukoricaőrlemény és karbamid keverékével folytattuk.

Megállapítottuk (9. ábra), hogy a karbamid koncentrációjának növelésével arányosan magasabb hőmérsékleten történik meg a karbamid teljes mennyiségének oldatba vitele.

Annak eldöntésére, hogy itt valóban a hőkezelés hatására leadott vízgőz és a karbamid közötti kölcsönhatásról van-e szó, egy új vizsgálati módszert fejlesztettünk ki az ún. kettéosztott, de azonos légterű, lezárható tégely alkalmazását.

A 10. ábrán ennek a tégelynek a metszete látható. A 11. ábrán olyan felvételeket mutatunk be, amelyek ebben a kettéosztott tégelyben készültek. A víz a karbamiddal csak gőz formájában érintkezhet.

Jól látható, hogy a két görbesereg (9. és 11. ábra) igen nagy hasonlóságot mutat és valóban a keverékekben az első folyamat a karbamid oldódása és csak ezután jön létre kapcsolat a karbamid és a keményítő között.



8. ábra. Hermetikusan zárt mintatartóban készült DSC felvételek
I. Légszáraz kukorica őrlemény; II. Vízmentes kukorica őrlemény-karbamid 83:17 mechanikus keverék; III. Légszáraz kukorica őrlemény-karbamid 83:17 mechanikus keverék

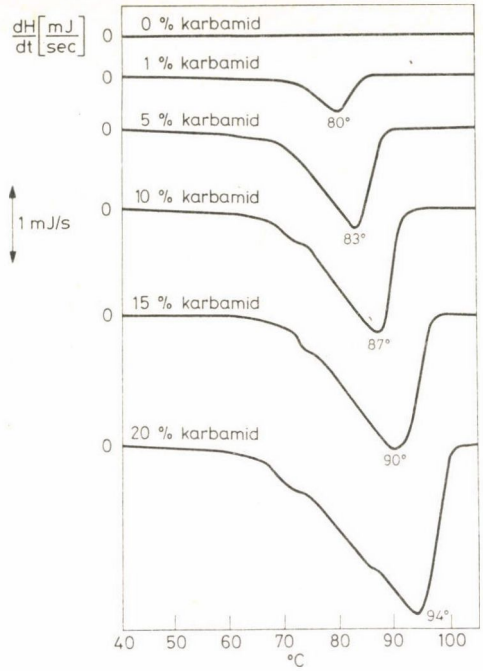
A keményítő és karbamid között kialakult kapcsolat révén kapott anyagot komplexnek hívtuk. Azt már tudtuk, hogy a komplex képződéséhez a légszáraz kukoricaőrleményben (vagy keményítőben) jelenlevő víz elegendő a folyamat végbeviteléhez 100 °C körüli hőmérsékleten intenzív keverés biztosítása mellett.

A komplexképződés időszükségletének meghatározására további méréseket végeztünk. Ezekből mutatunk be két ábrát.

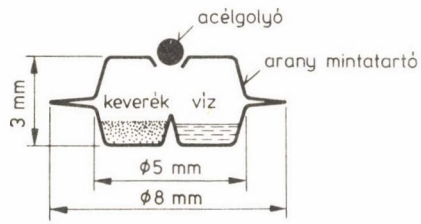
A két (12. és 13.) ábrán azonos kukoricaőrlemény-karbamid arányt biztosítva (83:17) zárt mintatartóban 90 °C-on különböző ideig hőkezeltük a mintákat. A hőkezelés befejezése után azokat szobahőmérsékletre hűtöttük. Egy-egy mintából nyitott, ill. zárt mintatartóban készítettünk felvételeket.

A két görbeseregről megállapítható, hogy 90 °C-on 30 perc alatt a teljes karbamid mennyiség komplex formájában van jelen. Nyitott mintatartóban a „d" görbe szerint a komplexből a víz eltávozik és a karbamid megolvadására jellemző csúcs nem jelentkezik.

A zárt tégelyben készült felvételeknél az „f" görbe a szabad karbamid teljes hiányát mutatja ellentétben az „e" görbével, ami szerint a 20 perces hőkezelés után még szabad karbamid oldódása (51 °C-on) megfigyelhető.



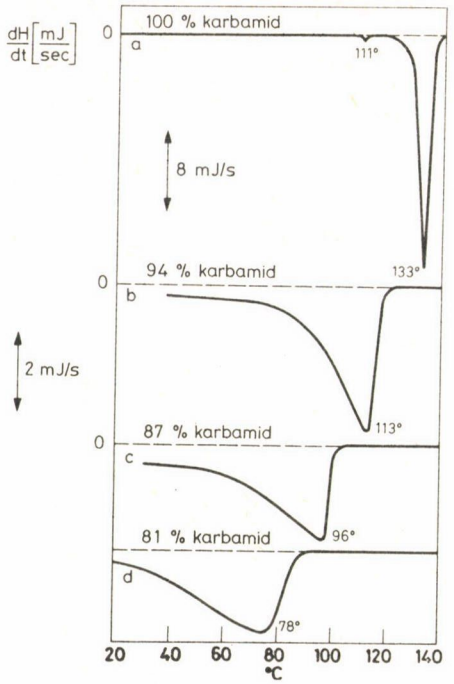
9. ábra. Légszáraz kukorica őrlemény-karbamid különböző arányú mechanikus keverékének, zárt mintatartóban készült DSC görbéi



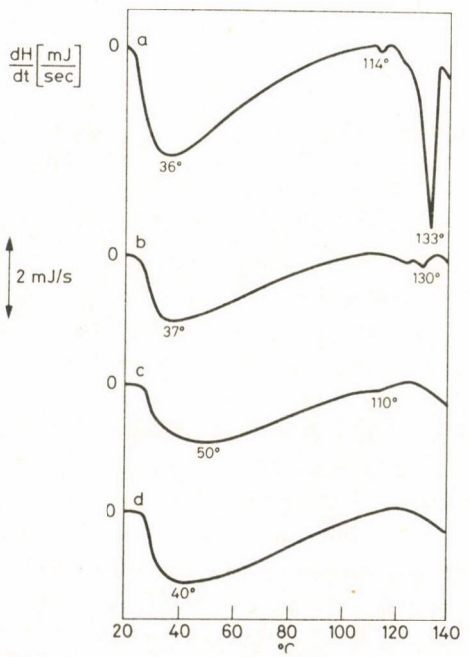
10. ábra. Kettéosztott kvázi zárt DSC tégely

A DSC felvételekből levonható következtetésekkel megegyezően a 14. ábrán bemutatott röntgendiffraktométeres méréssel sem tudtunk szabad karbamidot kimutatni. Infravörös spektrofotométeres felvételekkel bizonyítottuk, hogy hidrogénhidas szerkezet jön létre [4, 5].

Eljárásunk alapján [6] iparilag olyan megoldás került megvalósításra, amelyben 83:17 légszáraz gabonaőrlemény (10—16% víztartalom) — karbamid keveréket intenzív keverés közben kvázi zárt rendszerben 100 °C körüli hőmérsékletre melegítünk. A vízveszteség pótlására közvetlen gőzbefúvást alkalmazunk fenntartva ezzel a jobb hőátadást és csökkentve a felfűtési időt. A megépült üzem 4 t/ó kapacitású, a termék gyakorlatilag mikrobiológiailag steril és elnyújtott felszívódású.

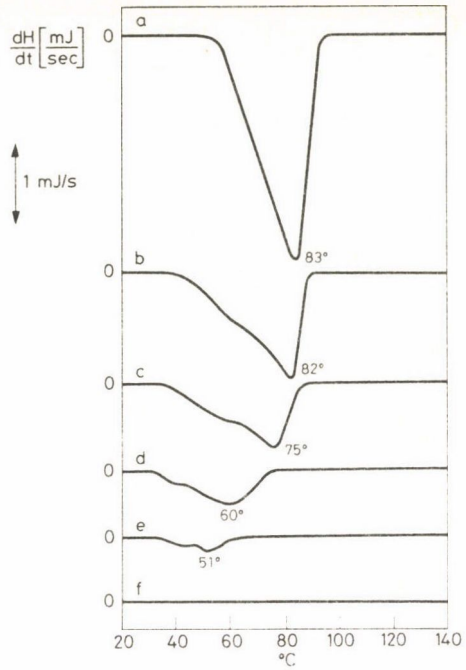


11. ábra. Karbamid-víz rendszerről, kettéosztott zárt mintatartóban készült DSC felvételek



12. ábra. Légszáraz kukorica őrlemény-karbamid 83:17 mechanikus keverékéből nyitott mintatartóban készült DSC felvételek

a) Homogenizálás után; *b*) 10 perc hőntartás után; *c*) 20 perc hőntartás után; *d*) 30 perc hőntartás után



13. ábra. Légszáraz kukorica őrlemény-karbamid 83: 17 mechanikus keverékéről zárt mintatartóban készült DSC felvételek

a) Homogenizálás után; *b*) 5 perc hőntartás után; *c*) 10 perc hőntartás után; *d*) 15 perc hőntartás után; *e*) 20 perc hőntartás után; *f*) 30 perc hőntartás után

Az eddigiekből talán érzékelhető volt a fázisátmenet kitüntetett szerepe az előbbi két megoldás szerinti termék előállításában. Az alábbiakban ismertetésre kerülő kutatási eredmények a szilárd-olvadék, olvadék-szilárd fázisátmenetek vizsgálata során születtek [7, 8, 9].

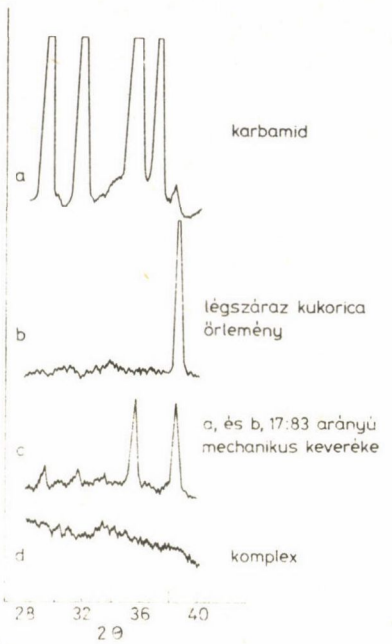
A fázisátmeneteknek azokat az eseteit tanulmányoztuk, amikor az olvadék és a szilárd anyag összetétele megegyezik, azaz oldószer nélküli folyamatokról van szó.

Munkánk során a nátriumacetát 3HOH, a nátriummetaszilikát XHOH, alumíniumszulfát XHOH, a szorbit, a fruktóz kristályosítását vizsgáltuk. Ezen anyagok kristályos, jól oldódó, állandó összetételű és minőségű formában történő ipari előállítása igen sok problémával jár.

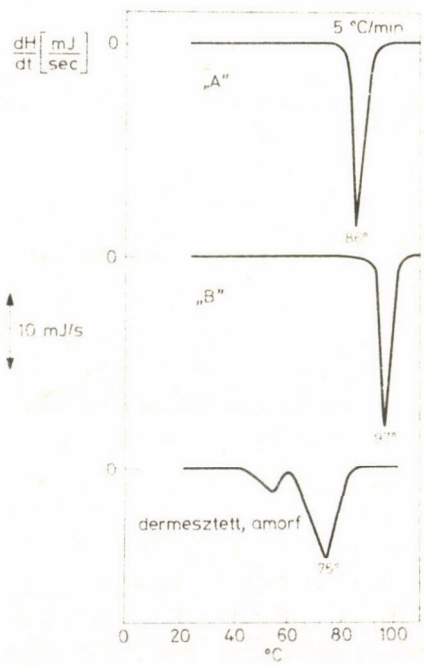
Az ipar részben még ma is dermesztéssel állít elő ezekből terméket. Ez a dermesztett termék nem vagy csak részben kristályos szerkezetű, ezért kisebb értékű is. További hátrány, hogy a technológia nem folytonosítható.

Célul tűztük ki a fázisváltozás során lejátszódó fizikai-kémiai folyamatok megismerését és az eredmények felhasználásával kristályosítási eljárás kidolgozását.

Eredményeinket szorbiton mint modell-anyagon mutatjuk be (15. ábra).



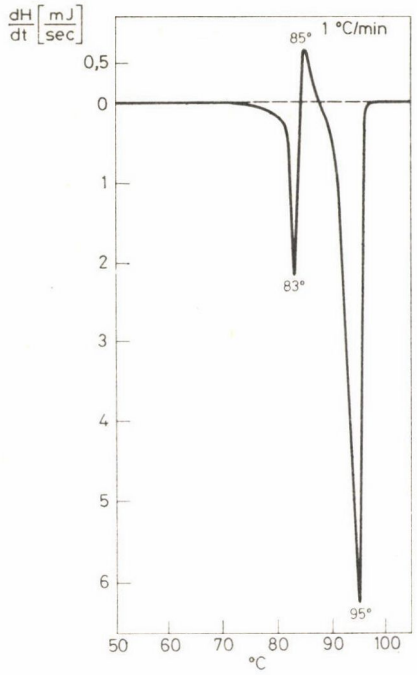
14. ábra. Röntgendiffraktométeres felvételek



15. ábra. Szorbit minták DSC görbéi

Az oldószerből kristályosított szorbitnak két módosulata van, amelyek 86, ill. 97 °C-os DSC csúcshőmérséklettel jellemezhetők. A dermesztett szorbit — amely azonos összetételű az oldószerből kristályosítottal — 50 °C feletti hőmérsékleten lágyulni kezd és 75 °C-os csúccsal megolvad. Jól látható az ábrán az eltérő termikus sajátosság.

A röntgendiffrakciós felvétel is hasonló különbségeket mutat. Az „A", ill. „B" módosulatok megolvasztás után beoltás nélkül amorf anyagot eredményeztek. Ha a



16. ábra. 50% „A" + 50% „B" szorbit DSC felvétele

viszkózus olvadékokat az olvadáspont körüli hőmérsékleten a kristályos termékkel beoltottuk és a hasonló feladatokra kifejlesztett hőmérsékletprogramozó [10] segítségével az olvadáspont alatt különböző hőmérsékleten pontos értéken tartottuk, majd mértük a kristályos rész arányát, azt tapasztaltuk, hogy olvadáspont közelében képződött a legnagyobb mennyiségben kristályos fázis. Szobahőmérsékleten tartva az ömledéket kristályos fázist nem tudtunk kimutatni.

Ha 80 °C-os amorf termékből készített olvadékot „A" módosulatú kristályszemcsével fűthető mikroszkóp tárgyasztalán beoltunk és megfigyeljük a növekedést, azt tapasztaljuk, hogy kb. 20 perc szükséges a teljes anyagmennyiség kristályosodásához. Természetesen szorbit esetében „B" módosulatú beoltóanyag „B" módosulatú terméket eredményez.

A mikroszkópos vizsgálatoknál alkalmazott körülmények (vékony olvadék film és finom szemcséjű beoltó kristályok) nem szolgálhatnak modellként nagyobb anyagmennyiségekkel történő kristályosításhoz.

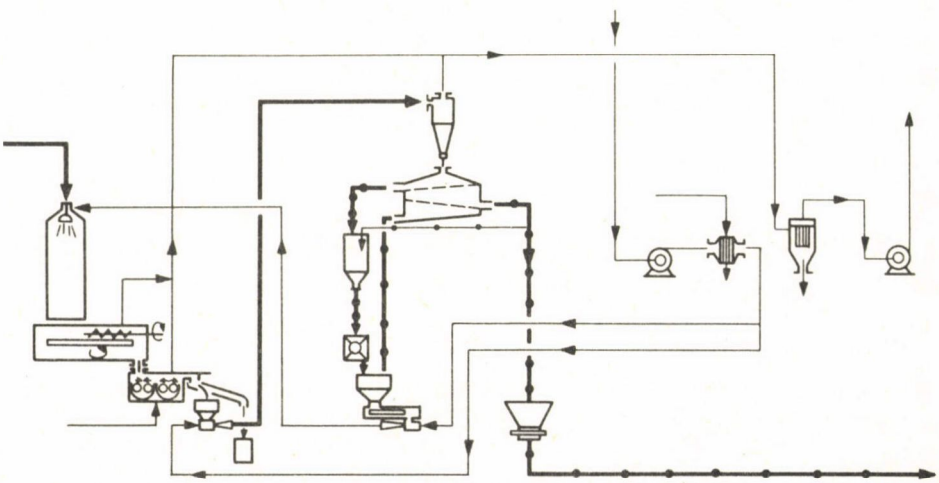
A szorbit kétfajta módosulatának 11 °C-os olvadáspont különbsége adta meg számunkra azt a lehetőséget, hogy azonos összetételű anyag részben olvadék; részben kristályos formában legyen jelen tetszés szerinti arányban és szemcseeloszlásban, pontosan szabályozott hőmérsékleteken.

A 16. ábrán DSC görbén mutatjuk be a változást. 1 °C/perc felfűtési sebességnél 83 °C-os csúcshőmérséklettel az 50%-ban jelenlévő „A" módosulatú termék megolvad és a fázishatáron érintkezik a „B" módosulatú szilárd anyaggal. A „B" módosulatú, most beoltó anyag szerepét játszó kristály felületén olyan gyors a kristályosodás, hogy ezt a DSC görbén a 85 °C-os exoterm csúcs is jelzi. A továbbiakban a teljes anyaghányad megolvad 95 °C-os csúccsal.

A sorozatmérések alapján egyértelművé vált, hogy csak akkor tudjuk a kristályosodást rövid időre korlátozni, ha az olvadásponthoz közeleső hőmérsékleten diszkrét olvadék és szilárd részecskéket ütköztetünk. Ezzel egyidejűleg a kristályosítás optimális hőmérsékletének biztosítása a szükséges hőmennyiségnek a részecskékhez történő oda- ill. elvezetésével megoldhatóvá vált. Bizonyítottuk továbbá, hogy a részecskeméret csökkenése a kristályosodás sebességét növeli.

Ahhoz, hogy szorbit olvadékból 20—100 μm átmérőjű cseppeket tudjunk előállítani 120 °C körüli olvadékot kell porlasztani kb. 2% víztartalom mellett, mert kisebb hőmérsékleten a viszkozitás túlságosan nagy.

Eljárásunk [11] alapján a Péti Nitrogénművekben megépült kristályosító üzem jelképi jelöléssel készült folyamatábrája látható a 17. ábrán, melynek kapacitása 1000 t/év.



17. ábra. Szorbit kristályosító üzem technológiai folyamatábrája

A Szovjetunióban működő hasonló elrendezésű üzem kapacitása szintén 1000 t/év.

Végül bemutatunk egy eljárást, melyet az addukt készítés során szerzett tapasztalatainkra építva valósítottunk meg.

Az addukt képződés egyik lépése a reaktorcsőben létrejövő zsír a vízben típusú, nagy diszperzitásfokú emulzió előállítása. A reaktorcsővel vizsgáltuk különböző összetételű emulziók stabilitását a nyomás-, a hőmérsékletprofil és az áramlási sebesség függvényében.

Érdeklődésünk az élelmiszeriparban és a takarmányiparban egyaránt fontos stabilis emulziók felé fordult.

Ezekben az emulziókban a meghatározó szerepet játszik a víz—zsír—fehérje arány.

Kimutattuk, hogy a felhasználás szempontjából előnyös megjelenési formájú, stabilis emulzió jól definiált koncentráció arányok között állítható elő [12].

Az összetétel ismeretén túlmenően a stabilis emulzió készítéséhez hozzátartozik a reaktorcsőben a kellő nyomás és hőmérséklet intervallum ismerete is a kellő apritottság biztosításához.

A megvalósításhoz készített berendezésben félfolytonosan vagy folytonosan történt az emulziók előállítása. A magasabb olvadáspontú zsírok hűlés során bekövetkező fázisváltozása az emulzió stabilitását nem csökkenti.

Külön kiemeljük, hogy a víz—zsír—fehérje hármas rendszerben az optimális összetételnél a stabilitás elhanyagolható mértékben függ a hőmérséklettől. Az így készített élelmiszeripari emulziók a mélyhűtés és a pasztőrözés hőmérsékletén is stabilisak, ami széles körű alkalmazásukat teszi lehetővé.

Takarmányozási célra üzemszerű gyártás és felhasználás folyik a HAGE tangazdaságaiban. Élelmiszeripari célra, emulziók készítésére, továbbá húsipari véremulziók előállítására történt megvalósítás.

A különböző célú felhasználásra jelenleg 4 üzemben 1500 kg/ó kapacitású termelő berendezés működik.

IRODALOM

1. Fodor, L., Gál, S., Kurucz, É., Lukács, P.: Preparation of Fatty Acid-Carbamide Adducts and Application of the Product for Feeding Ruminants. Proc. Symp. on Recent Development in the Use of New Sources of Protein, Essential amino Acids and Non-Protein Nitrogen with Specials Reference to Ruminants, Geneva, 1977.
2. Fritz, I., Nagy, G., Fodor, L., Pungor, E.: In Vitro Studies on the Dissolution Rate of Industrial Retarded Urea Feeding-stuffs by Use of a Selective Electrode. Application of the Potentiometric Urea Enzyme Electorde in Measurements of Dissolution Rate. Analyst *101* (1976) 439—444.
3. Eljárás és berendezés diszkrét szilárd részecskékből álló karbamid zsírsav addukt előállítására c. 170477 lajstromszámú magyar szabadalom és ennek megfelelő 9 külföldön megadott szabadalom.
4. Holló, J., Fodor, L., Gál, S.: The Role of Starch in Urea-Feeding. Starch/Stärke 31 (1979) Nr. 9. S. 303—306.
5. Fodor L., Gál S., Mátyás J.: Keményítő alapú karbamid készítmény. Gabonaipar XXVII. 1980. (3) 105—109.

6. Eljárás kérődzők takarmányozására szolgáló polihidroxi vegyület-karbamid komplex előállítására. 174735 lajstromszámú magyar szabadalom.
7. GÁL, S., SZTATISZ, J., FODOR, L.: Thermoanalytical investigations on solid-varpour reactions. Thermal Analysis, Proc. 6th ICTA, Bayreuth, Ed.: H. G. Wiedemann Birkhäuser Verlag, Basel, 1980—1, 189—194.
8. SZTATISZ, J., GÁL, S., FODOR, L., PUNGOR, E.: Thermal Investigations on the Crystallization of Sorbitol. Journal of Thermal Analysis, Vol. 12 (1977) 351.
9. SZTATISZ, J., GÁL, S., PUNGOR, E.: DSC investigations on solid-liquid transformations Proc. 1st European Symp. Thermal. Anal., de.: D. Dolimore, Hyden, London (1976) 205.
10. Hőmérséklet-program szabályozó berendezés, elsősorban termoanalitikai vizsgálatoknál alkalmazott villamosfűtésű kemencék hőmérsékletének szabályozása és programozására. 173431 lajstromszámú magyar szabadalom.
11. Eljárás diszkrét részecskékből álló, száraz, szilárdfázisú szervetlen és szerves vegyületek és/vagy ezek keverékeinek előállítására olvadékból c. 162367 lajstromszámú magyar szabadalom és ennek megfelelő 8 külföldön megadott szabadalom.
12. Eljárás stabilis fehérje—zsír—víz szuszpenziók előállítására. 4122/82 OTH bejelentésű találmány.

ÚJABB FELISMERÉSEK AZ ALIFÁS KETONOK FOTOLÍZISÉBEN

MÁRTA FERENC
az MTA rendes tagja
FÖRGETEG SÁNDOR, LÁSZLÓ BARNA, BICZÓK LÁSZLÓ, BÉRCES TIBOR
(Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Bevezetés

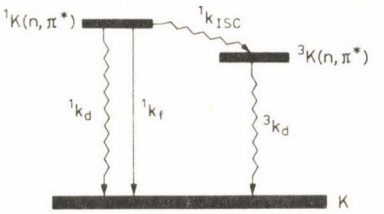
A fotokémiai folyamatok kutatása iránti érdeklődés az utóbbi időben jelentősen megnőtt, aminek fő okaként — számos egyéb ok mellett — két tényező nevezhető meg. A nagy teljesítményű ultraibolya fényforrások kifejlesztése lehetővé tette a fotokémiai szintetikus módszerek ipari alkalmazását [1]. Másrészt a kísérleti technika fejlődése lehetővé tette az igen rövid idő alatt, nanoszekundum és pikoszekundum időtartományban lejátszódó folyamatok tanulmányozását [2], [3].

Az utóbbi évtizedek intenzív fotokémiai-kinetikai kutatásainak eredményeképpen számos ismeret halmozódott fel a ketonok és aldehidek fotofizikai és fotokémiai sajátosságairól. A fotolízis mechanizmusát az aromás karbonil vegyületek esetében sokkal részletesebben vizsgálták, mert ezek az anyagok kedvezőbb fényelnyelési sajátságaik következtében könnyebben tanulmányozhatók modern tranziens abszorpciós és emissziós módszerekkel, mint az alifás karbonil vegyületek [4]. Ez utóbbiak fotokémiájának mechanizmusára vonatkozó adatokat elsősorban kompetitív módszerekkel, híg oldatokban és gázfázisban nyerték. A rendelkezésre álló ismeretek alapján viszonylag jól leírhatók a karbonilvegyületek fotokémiai viselkedésének főbb jellemzői, pl. gyökkinetikai vizsgálatokban gyökforrásként alkalmazva [5], vagy a szennyezett atmoszféra napfény hatása alatt lejátszódó átalakulásaiban [6], azonban, mint erről szó lesz, néhány alapvető kérdés tisztázatlan maradt.

A karbonilek fotokémiája területéről származó ismeretek kiterjedt gyakorlati alkalmazást nyertek pl. biológiai aktivitású vegyületek szintézisben [7], a műanyagok fotobomlási mechanizmusának megértésében és ezen át fény hatására lebomló, illetve fotostabil műanyagok előállításában [8], vagy a fotosokszorosítási iparban [9]. Az említett rendszerek jellemzője, hogy bennük a karbonilcsoportok nagy koncentrációja alakulhat ki a szintézisben alkalmazott nagy ketonkoncentráció miatt, vagy a polimervázon egymáshoz közeli helyzetben rögzített karbonilcsoportok következében. Ilyen körülmények között — amint erről a későbbiekben szó lesz — számolni kell a karbonilcsoportok kölcsönhatásával, amely kölcsönhatás jelentősen megváltoztathatja a rendszer fotokémiai-kinetikai viselkedését. A most ismertetendő munkában megállapítottuk, hogy egy egyszerű alifás keton, a 2-pentanon fotokémiai primer folyamatainak kvantumhatásfokai oldatban függnek a 2-pentannon koncentrációjától. Szenzibilizált lumineszcenciás mérési eredmények alapján kimutattuk, hogy a

függés oka a triplettképződési kvantumhatásfok és a triplett reakciók jelentőségnek növekedése a ketonkoncentráció növekedésével. Időben felbontott fluoreszcenciás vizsgálatok alapján bizonyítottuk, hogy a gerjesztett szingulett és alapállapotú keton kölcsönhatása gerjesztett dimer, úgynevezett excimer képződéséhez vezet, aminek egyik következménye a triplett reakciók kvantumhatásfokának megnövekedése nagyobb ketonkoncentrációknál.

Az 1. ábrán mutatjuk be — a jelenleg általánosan elfogadott felfogásnak megfelelően — a karbonil-vegyületek legfontosabb fotofizikai átalakulásait. A K



1. ábra. Karbonilvegyületek fontosabb fotofizikai átalakulásainak szkémája

alapállapotú karbonilvegyületből közeli ultraibolya fény elnyelésének hatására az $^1K(n, \pi^*)$ szingulett gerjesztett molekula képződik. Utóbbi a gerjesztési energiát fluoreszcencia-fény alakjában kisugározhatja, továbbá sugárzás nélküli átalakulással visszatérhet az alapállapotba, és átmehet a $^3K(n, \pi^*)$ gerjesztett triplett állapotba. A ^3K triplett molekula sugárzás nélküli átalakulással térhet vissza az alapállapotba. Az ábrán feltűntetett fotofizikai átalakuláson kívül mind a szingulett, mind a triplett gerjesztett molekulák átalakulhatnak kémiai reakcióban, így pl. gyökökre vagy stabilis molekulákra hasadhatnak. (Ezeket a kémiai folyamatokat nem jelöltük az ábrán.) A fotofizikai és fotokémiai átalakulások sebességi együtthatóinak felhasználásával megadható a szingulett és triplett állapot élettartama,

$$^1\tau_o = \frac{1}{^1k_f + {}^1k_d + {}^1k_{ISC} + {}^1k_r}; \qquad ^3\tau_o = \frac{1}{^3k_d + {}^3k_r}, \tag{1}$$

valamint a szingulett és a triplett gerjesztett állapotokról lejátszódó fizikai és kémiai átalakulások kvantumhatásfoka (kvantumhasznosítási tényezője),

$$^1\phi_r = {}^1k_r \cdot {}^1\tau_o; \quad ^3\phi = {}^1k_{ISC} \cdot {}^1\tau_o; \quad ^3\phi_r = {}^3\phi \cdot {}^3k_r \cdot {}^3\tau_o. \tag{2}$$

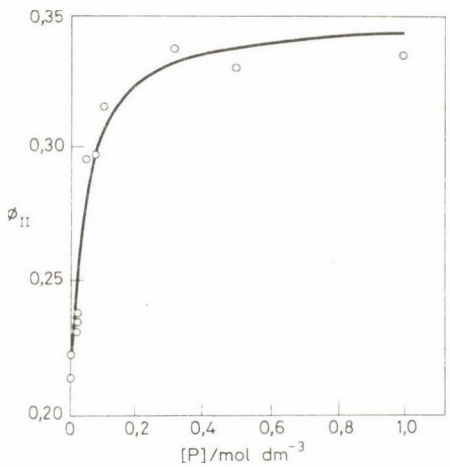
Amint az (1) és (2) formulákból kitűnik, a gerjesztett állapotok élettartama, valamint a fotofizikai és fotokémiai primer folyamatok kvantumhasznosítási tényezői függetlenek a karbonilvegyület kiindulási koncentrációjától. A 2-pentanon fotolízisének részletes vizsgálata folyamán mi azt tapasztaltuk, hogy a fentiekben vázolt klasszikus kinetikai képpel ellentétben a fotokémiai primer folyamatok kvantumhatásfokai koncentrációfüggők.

A kvantumhasznosítási tényezők koncentrációfüggése

A 2-pentanon fotolízisét izooktán oldószerben, 0,01 - 1 moldm^{-3} ketonkoncentrációknál, 298 K hőmérsékleten, 313 nm hullámhossznál vizsgáltuk. Ilyen körülmények között a 2-pentanon legjelentősebb fotokémiai primer átalakulása a Norrish II típusú fotokémiai primer folyamat néven ismert olefin-eliminációs reakció:

$$CH_3COC_3H_7 \xrightarrow{h\nu} CH_3COCH_3 + C_2H_4$$

A Norrish II típusú primer folyamat kvantumhasznosítási tényezője könnyen meghatározható, mert a reakció termékei, az etilén és aceton, stabilis molekulák. A ketonkoncentráció hatásának részletes vizsgálata során széles határok közt változó 2-pentanonkoncentrációknál mértük az etilénképződés kvantumhatásfokát. A kapott eredményeket a 2. ábrán mutatjuk be. Az eredményekből látható, hogy az etilénképződés kvantumhasznosítási tényezője a ketonkoncentráció növelésével határértékig nőtt; a változás a vizsgált koncentrációtartományban mintegy kétszeres.

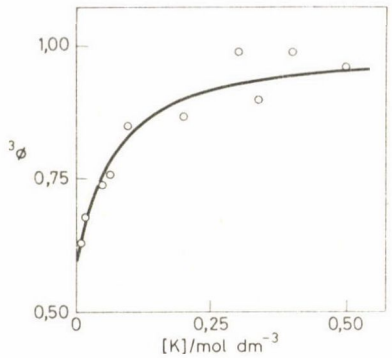


2. ábra. Az etilénképződés kvantumhatásfokának függése a 2-pentanon koncentrációjától

A 2-pentanon Norrish II típusú átalakulásában mind a szingulett, mind a triplett gerjesztett állapot részt vesz. A kísérleteinkben alkalmazott hullámhossznál azonban a Norrish II típusú átalakulás túlnyomórészt triplett reakció, ezért kvantumhatásfokának nagymértékű növekedése csak attól eredhet, hogy 2-pentanon nagyobb koncentrációinál megnő a fotolízisben a triplett állapot szerepe.

A növekedés értelmezésére feltételeztük, hogy az a triplettképződési kvantumhatásfok változásának a következménye. Feltételezésünk igazolása céljából mértük a 2-pentanon triplettképződési kvantumhatásfokát a 2-pentanon különböző koncentrációinál. A triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének meghatározására a

Sandros által kidolgozott, szenzibilizált biacetilfoszforeszcencia mérésen alapuló módszert alkalmaztuk [10] . A módszer alapját az a tény adja, hogy a biacetil hatékonyan vesz át triplett energiát gerjesztett szerves molekuláktól, és az ennek következtében keletkező triplett biacetil intenzíven foszforeszkál. A szenzibilizált biacetil-foszforeszcencia méréséből különböző pentanon-koncentrációknál nyert 2-pentanon-triplettképződési kvantumhatásfokok a 3. ábrán láthatók. A triplettképződés kvantumhatásfoka hasonló módon függ a pentanonkoncentrációtó, mint azt az



3. ábra. A triplettképződés a kvantumhatásfokának koncentrációfüggése a 2-pentanon fotolizisében

etilénképződés kvantumhatásfokánál láttuk. A triplettképződés kvantumhatásfoka nagy ketonkoncentrációknál 1-hez közeli érték, vagyis a szingulett-triplett átalakulás csaknem teljes.

Fenti kísérleti eredményeink azt mutatják, hogy az alapállapotú keton jelenléte elősegíti a szingulett-triplett átalakulást. Ez a hatás legvalószínűbben a szingulett gerjesztett és alapállapotú keton kölcsönhatásának eredménye. Ennek a kölcsönhatásnak a figyelembevételével a 2-pentanon fotolízisének fontosabb fotofizikai és fotokémiai primer átalakulásai:

$$K + h\nu \longrightarrow {}^1K \tag{3}$$

$${}^1K \xrightarrow{{}^1k_f} K + h\nu \tag{4}$$

$${}^1K \xrightarrow{{}^1k_I} CH_3CO + C_3H_7 \tag{5}$$

$${}^1K \xrightarrow{{}^1k_{II}} C_2H_4 + CH_3COCH_3 \tag{6}$$

$${}^1K \xrightarrow{{}^1k_d} K \tag{7}$$

$$^1K \xrightarrow{^1k_{ISC}} {}^3K \tag{8}$$

$$^1K + K \xrightarrow{^1k^K_{ISC}} {}^3K + K \tag{9}$$

$$^3K \xrightarrow{^3k_I} CH_3CO + C_3H_7 \tag{10}$$

$$^3K \xrightarrow{^3k_{II}} C_2H_4 + CH_3COCH_3 \tag{11}$$

$$^3K \xrightarrow{^3k_d} K \tag{12}$$

A szkémában K, ^1K és ^3K a 2-pentanon alap-, gerjesztett szingulett és triplett állapotát jelöli. A szkéma a szingulett és triplett pentanon „klasszikus" unimolekulás átalakulásain (fluoreszcencia, Norrish I és II típusú reakció, belső konverzió, szingulett-triplett átalakulás) kívül tartalmazza az általunk megállapított bimolekulás szingulett-triplett átalakulást ((9) reakció). A kinetikai szkémából levezethetők a triplettképződés, valamint az etilénképződés kvantumhasznosítási tényezőjének ketonkoncentrációtól való függését leíró kifejezések:

$$^3\phi = \frac{^1k_{ISC} + {}^1k^K_{KSC} \cdot [K]}{\frac{1}{^1\tau_0} + {}^1k^K_{ISC} \cdot [K]} \tag{13}$$

$$\phi_{II} = \frac{^1k_{II} + {}^1k_{ISC} \cdot {}^3k_{II} \cdot {}^3\tau_0 + {}^1k^K_{ISC} \cdot {}^3k_{II} \cdot {}^3\tau_0[K]}{\frac{1}{^1\tau_0} + {}^1k^K_{ISC} \cdot [K]} \tag{14}$$

A (13) és (14) összefüggések szerint a triplettképződési kvantumhatásfok és az etilénképződés kvantumhatásfokának kis és nagy koncentrációknál vett határértékéből gerjesztett molekulák átalakításainak sebességi együtthatói származtathatók. A határértékek kifejezését, valamint azok számítógépes görbeillesztéssel nyert számszerű értékeit a (15), (16) és (17) egyenletek adják meg. $[K] \to 0$ esetén

$$^3\phi \to {}^1k_{ISC} \cdot {}^1\tau_0 = 0{,}56 \pm 0{,}03 \tag{15}$$

és

$$\phi_{II} \to {}^1k_{II} \cdot {}^1\tau_0 + {}^1k_{ISC} \cdot {}^1\tau_0 \cdot {}^3k_{II} \cdot {}^3\tau_0 = 0{,}17 \pm 0{,}02. \tag{16}$$

Ha $[K] \to \infty$, akkor $^3\phi \to 1$ és

$$\phi_{II} \to {}^3k_{II} \cdot {}^3\tau_0 = 0{,}35 \pm 0{,}02. \tag{17}$$

A (15) és (16) határértékekből az $^1\tau_0 = 2{,}6$ ns élettartam felhasználásával a 2-pentanon unimolekulás szingulett-triplett átalakulásának ((8) reakció) sebességi együtthatóját

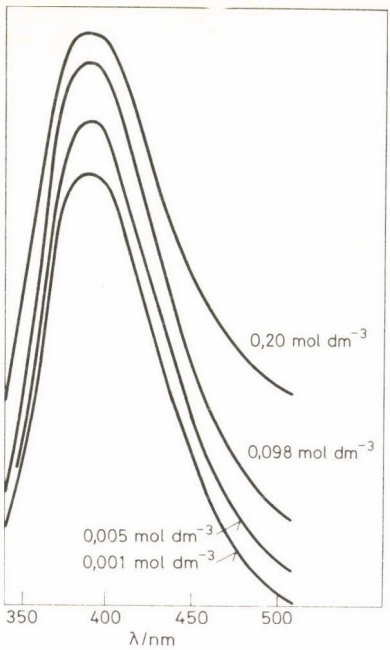
nyerhetjük. Így a (15) egyenletből $^1k_{ISC} = (2{,}2 \pm 0{,}3) \cdot 10^8 s^{-1}$ és a (16) egyenletből $^1k_{ISC} = (1{,}5 \pm 0{,}4) \cdot 10^8 s^{-1}$ adódik. A (17) határértékből és a 2-pentanon $^3\tau_o = 0{,}21 \pm 0{,}04$ μs élettartamából pedig a triplett Norrish II típusú reakció sebességi együtthatójaként $^3k_{II} = (1{,}7 \pm 4) \cdot 10^6 s^{-1}$ számítható.

Az eddigiekben láttuk, hogy a 2-pentanon fotolízisében a triplettképződési kvantumhatásfok és ennek következtében a triplett állapotból lejátszódó fotokémiai primer folyamatok kvantumhatásfoka nő a 2-pentanon koncentrációjának növekedésével. A jelenség értelmezése eddig a lehető legegyszerűbb mechanizmust tételeztük fel. E szerint az alapállapotú 2-pentanon a szingulett gerjesztett 2-pentanonnal ütközve elősegíti a szingulett-triplett átalakulást. Ez a modell azonban nem ad választ arra a kérdésre, hogy miért indukálja a 2-pentanon sokkal hatékonyabban a szingulett-triplett átalakulást, mint oldószer. Fel kell tételeznünk, hogy a szingulett gerjesztett és alapállapotú 2-pentanonmolekulák — valószínűleg karbonil-csoportjaik révén — specifikus kölcsönhatásba lépnek. Az aromás szénhidrogének fotofizikájáról rendelkezésre álló ismeretek [11] alapján várható, hogy a kölcsönhatás eredményeként egy rövid élettartamú köztitermék, gerjesztett dimer, ún. excimer képződik. Excimerképződést azonban az alifás karbonil vegyületek esetében ez ideig nem sikerült kimutatni.

Fluoreszcencia-spektrumok és fluoreszcencia-élettartamok

Az excimerképződés lehetőségének kimutatására fluoreszcencia-spektroszkópiai és fluoreszcencia-élettartammérési módszereket alkalmaztunk. A méréseket izooktán oldószerben készült 2-pentanon mintákkal, 298 K hőmérsékleten végeztük. A gerjesztő hullámhossz a fluoreszcencia-spektrumok felvételénél 297 nm, az élettartamméréseknél pedig 316 nm volt.

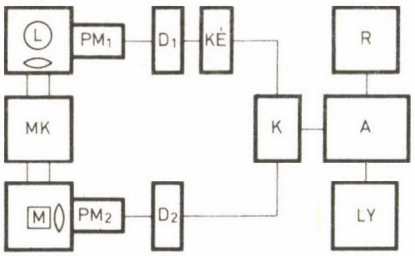
Gerjesztett dimerek (excimerek) képződése legközvetlenebb módon különböző koncentrációjú oldatok fluoreszcencia-spektrumának felvételével bizonyítható. Fluoreszkáló excimer képződése esetén a fluoreszcencia-spektrumban a monomer fluoreszcencia-sávjához viszonyítva hosszabb hullámhosszaknál új emissziós sáv megjelenése várható. Ez a sáv az excimer-emissziótól származik, és intenzitása az excimert képező anyagfajta koncentrációjának növelésével fokozódik. Az excimer-fluoreszcencia kimutatása céljából széles, 0,001 és 0,2 mól dm^{-3} közötti 2-pentanon-koncentráció tartományban felvettük a fluoreszcencia-spektrumokat. A különböző 2-pentanon-koncentrációknál mért fluoreszcencia-spektrumokat a 4. ábrán adjuk meg. Az alacsony (kb. 10^{-3}) fluoreszcencia-kvantumhatásfok miatt a hígabb oldatok spektrumának meghatározásához a kereskedelmi spektrofluoriméterek érzékenysége nem volt elegendő, ezért házilag állítottunk össze fotonszámláló detektálással működő nagy érzékenységű spektrométert. A különböző pentanon-koncentrációknál felvett fluoreszcencia-spektrumok összehasonlításából kitűnik, hogy a vizsgált koncentrációtartományban egyetlen emissziós sáv figyelhető meg, amelynek intenzitásmaximu-



4. ábra. Különböző koncentrációjú 2-pentanon-oldatok fluoreszcencia-spektruma

ma 390 nm-nél van. Sem ennek a sávnak hosszabb hullámhosszak felé torlódása, sem új sáv megjelenése nem tapasztalható nagyobb ketonkoncentrációknál. A megfigyelt egyetlen sáv a gerjesztett szingulett pentanon irodalomból ismert fluoreszcencia-spektrumával egyezik meg.

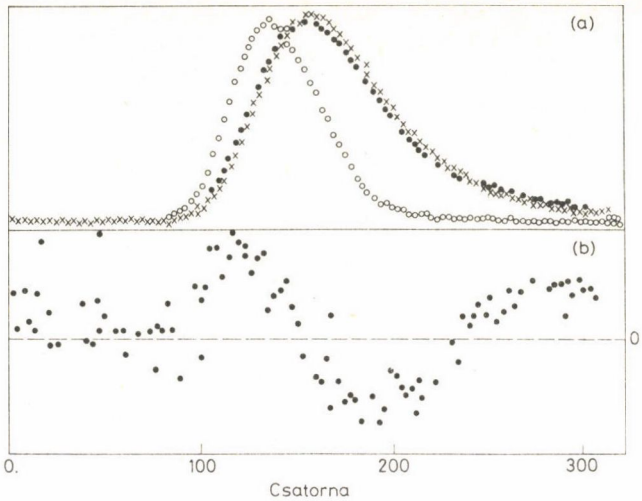
Rendszerünkben tehát excimertől származó fluoreszcencia nem figyelhető meg, de ez nem zárja ki az excimer képződését, mivel az excimer nem szükségszerűen fluoreszkál. Más, mindenekelőtt kinetikai módszerek alkalmazásával azonban ilyen esetben is nyerhetünk ismereteket a gerjesztett és alapállapotú keton kölcsönhatásának természetéről és szerencsés esetben a nem fluoreszkáló excimert is kimutatjuk. A feladat megoldására különösen alkalmas a fluoreszcencia-lecsengési kinetika közvetlen mérése, nagy érzékenysége és jó időfelbontása miatt. Ennek figyelembevételével a fluoreszcencia-lecsengési görbék mérésére az ún. időkorrelált egyfotonszámláló módszert [12] alkalmaztuk. A mérőberendezés vázlatát és a mérőmódszer elvét az 5. ábrán mutatjuk be. Az L lámpa néhány ns szélességű fényimpulzusokat bocsát ki, amelyek megjelenését a PM_1 fotosokszorozó érzékeli és minden fényvillanás kezdetén elindítja a K idő-amplitúdó konvertert. A lámpa fénye az MK monokromátoron át jut az M mintába. A minta által kibocsátott egyes fluoreszcencia-fotonokat a PM_2 fotoelektronsokszorozó érzékeli. A PM_2 fotosokszorozó jele az első fluoreszcencia-foton beérkezésekor megállítja a K konvertert, amely leállás után a két bemenetére érkező jelek között eltelt idővel arányos feszültségimpulzust bocsát ki. A sokcsatornás



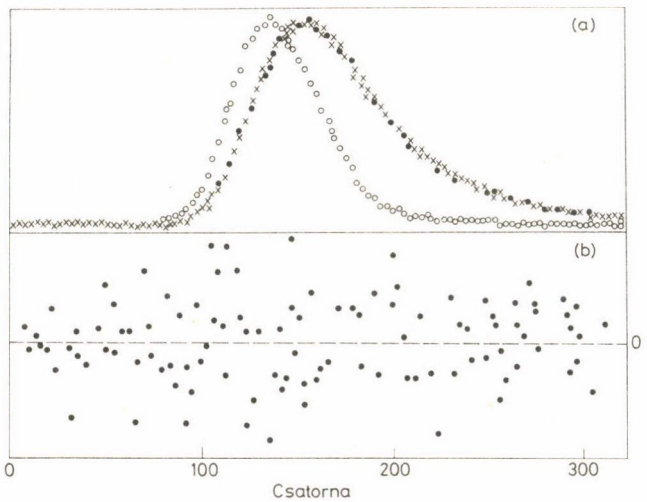
5. ábra. Időkorrelált egyfotonszámláló élettartammérő berendezés blokksémája. L : kapuzott nanoszekundum lámpa és működtető egység, MK: monokromátor, M: mintatartó ház és fluoreszcencia-küvetta, PM_1: RCA 1P 28 fotosokszorozó, PM_2: MULLARD XP 2020 Q fotoszokszorozó egyfoton detektáláshoz huzalozva, D_1, D_2: diszkriminátorok, KÉ: késleltető, K: idő-amplitúdó konverter, A: sokcsatornás analizátor, R: vonalíró, LY: szalaglyukasztó

analizátor a konverter kimenő impulzusait az amplitúdók nagysága szerint, vagyis a fluoreszcencia fotonok beérkezési ideje szerint rendszerezve megszámolja. A mérés nagyszámú ismétlése után a sokcsatornás analizátor memóriájából kiírtható a fluoreszcencia-fotonok beérkezési valószínűségét az idő függvényében megadó információ. Az ily módon meghatározott fluoreszcenciaintenzitás-idő függvény azonban nem adja meg közvetlenül a keresett lecsengési függvényt. A gerjesztő fényvillanás szélessége esetünkben összemérhető a fluoreszcencia-lecsengési idővel, ennek következtében a mért fluoreszcencia-lecsengési görbe torzított. További torzító tényező az elektronikus mérőberendezés véges időfelbontása. A valódi lecsengési függvény meghatározása céljából rekonvolúciós számítást kell végezni. A számítást iteratív rekonvolúciós módszerrel [13] végeztük. A számításhoz szükség van a gerjesztési függvényre, vagyis a gerjesztő fényvillanás intenzitásának mért időfüggésére. A gerjesztési függvény és a feltételezett lecsengési függvény (a próbafüggvény) felhasználásával fluoreszcencia-lecsengési görbéket számítottunk, amelyeket összehasonlítottunk a kísérletileg mért görbékkel. A számítást a próbafüggvény paramétereinek változtatásával addig folytattuk, amíg a mért és számított görbe különbségéből képzett súlyozott hibanégyzetösszeg (χ^2) minimumot ért el [13], vagyis az egyezés már nem volt tovább javítható. Jó egyezés esetén a mért és számított görbe csak a fotonszámlálás Poisson-szórása miatt különbözik egymástól, ekkor χ^2 1-hez közeli érték, a mért és számított görbe súlyozott különbsége [14] pedig 0 körül véletlenszerűen szór.

A 6. és 7. ábrán gerjesztési függvényt, kísérletileg mért fluoreszcencia-lecsengési görbét és rekonvolucióval számított lecsengési görbéket adunk meg. A 6.a ábrán látható számított görbét egyexponenciális próbafüggvény felhasználásával számítottuk. A számított és mért görbe között rendszeres eltérés van, amint azt a 6.b ábrán a súlyozott hibák eloszlása mutatja, a súlyozott hibanégyzet-összeg pedig 1-nél jóval nagyobb ($\chi^2 = 12{,}6$). A 7.a ábrán felrajzolt számított görbét kétexponenciális



6. ábra. Egyexponenciális kinetika feltételezésével értékelt fluoreszcencia-lecsengési görbe. [K] = 0,0116 mól dm^{-3}
(a) o: gerjesztési függvény, x: mért lecsengési görbe, ●: számított lecsengési görbe; (b) ●: súlyozott hibafüggvény



7. ábra. Kétexponenciális kinetika feltételezésével értékelt fluoreszcencia-lecsengési görbe. [K] = 0,0116 mól dm^{-3}. A jelölések megegyeznek a 6. ábrán alkalmazott jelölésekkel

lecsengési kinetikai feltételezésével nyertük. Ebben az esetben a számított és mért görbe között rendszeres eltérés nincs, amint a 7.b ábrán a súlyozott hibák eloszlása mutatja, és a súlyozott hibanégyzet-összeg is 1-hez közeli érték ($\chi^2 = 1{,}04$).

A részletes mérések során azt tapasztaltuk, hogy a szingulett 2-pentanon átalakulása az egész vizsgált koncentrációtartományban (0,003 — 0,2 mól dm^{-3}) kétexponenciális kinetika szerint írható le. A kétexponenciális fluoreszcencia-lecsengés első pillanatban meglepő, mert a korábban bemutatott fluoreszcencia-spektrumok szerint a rendszerben csak egyetlen részecske fajta, a szingulett gerjesztett 2-pentanon fluoreszkál. Egyetlen emittáló részecskefajta jelenléte is vezethet azonban a fluoreszcencia-intenzitás kétexponenciális időfüggéséhez, ha ez a részecske a rendszerben egynél több úton képződik. Rendszerünkben a gerjesztett szingulett keton képződésének egyik forrása az alapállapotú keton fényabszorbciója. Ha azonban a rendszerben gerjesztett dimer képződik, akkor gerjesztett szingulett ketonmolekulák képződhetnek az excimer redisszociációja útján is. Ilyen disszociációs lépést tartalmazó mechanizmust mutatunk az alábbi szkémán:

$$K + h\nu \xrightarrow{I_a} {}^1K \tag{3}$$

$${}^1K \xrightarrow{k_f} K + h\nu \tag{4}$$

$${}^1K \xrightarrow{\Sigma^1 k} \text{unimol. átalakulások} \tag{18}$$

$${}^1K + K \underset{k_{-E}}{\overset{k_E}{\rightleftharpoons}} {}^1K \cdot K \xrightarrow{{}^1k_{ISC}^E} {}^3K + K, \tag{19}$$

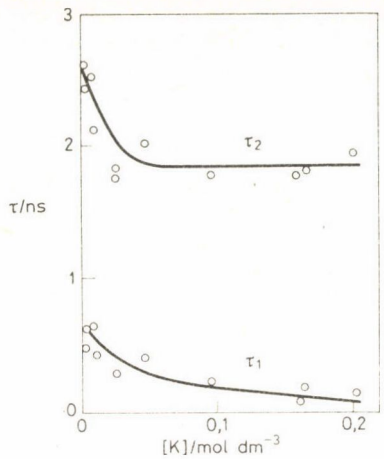
amelynek (18) lépésében az (5), (6), (7), (8) átalakulásokat foglaltuk össze. Részletes kinetikai kezeléssel kimutatható [15], hogy ebből a mechanizmusból kétexponenciális fluoreszcencia-lecsengés következik

$$I_f = Ae^{-t/\tau_1} + Be^{-t/\tau_2}, \tag{20}$$

összhangban a kísérleti tapasztalattal. Ennek alapján valószínűnek tűnik, hogy rendszerünkben nem fluoreszkáló excimer képződik reverzíbilis módon. Más mechanizmusok (pl. alapállapotban képződött dimer gerjesztése és a gerjesztett dimer disszociációja) kizárása céljából részletesen vizsgáltuk a τ_1 és τ_2 lecsengési paraméterek koncentrációfüggését. A kapott függéseket a 8. ábrán ábrázoltuk. Látható, hogy mindkettő koncentrációfüggő, amit reverzíbilis excimerképződés esetén várunk. A τ-paraméterek koncentrációfüggését a következő kifejezéssel lehet megadni:

$$\frac{1}{\tau_{1,2}} = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\tau({}^1M)} + {}^1k_E[M] + \frac{1}{\tau(E)} \mp \right.$$

$$\left. \mp \sqrt{\left(\frac{1}{\tau(E)} - \frac{1}{\tau({}^1M)} - {}^1k_E[M]\right)^2 + 4 \cdot {}^1k_E \cdot {}^1k_{-E}[M]}\right\}, \tag{21}$$



8. ábra. A (20) egyenlet τ_1 és τ_2 lecsengési paramétereinek függése a ketonkoncentrációtól

amelyben M az alapállapotú, ^{1}M a szingulett gerjesztett monomer ketont, E pedig az excimert jelöli. A kifejezés elég nehezen áttekinthető, de fontos kinetikai információkat nyerhetünk kis és nagy koncentrációknál vett határértékből, valamint τ_1 és τ_2 reciprok értékeinek összegéből:

ha [M] → 0,

$$\tau_1 \rightarrow \tau(E) = 1/({}^1k^E_{ISC} + {}^1k_{-E}) \tag{22}$$

$$\tau_2 \rightarrow \tau({}^1M) = 1/(k_f + \sum {}^1k); \tag{23}$$

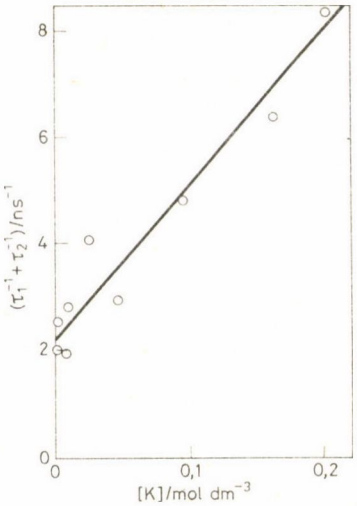
ha [M] → ∞, $\tau_1 \rightarrow 0$ *és*

$$\tau_2 \rightarrow 1/{}^1k^E_{ISC} \tag{24}$$

$$\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau(E)} + \frac{1}{\tau({}^1M)} + {}^1k^E \cdot [M]\,. \tag{25}$$

A két lecsengési paraméter 0 ketonkoncentrációra extrapolált határértéke az excimer-élettartamot, illetve a szingulett gerjesztett pentanon-élettartamot adja meg. A 8. ábra görbéiből $\tau(E) = 0{,}6 \pm 0{,}3$ ns, illetve $\tau({}^1M) = 2{,}6 \pm 0{,}2$ ns adódik. A τ_2 paraméter nagy koncentrációknál mérhető határértéke (24) szerint a triplett keton excimeren keresztül végbemenő képződésének ${}^1k^E_{ISC} = (5{,}3 \pm 0{,}2) \cdot 10^8 s^{-1}$ sebességi együtthatóját adja. Az excimer-redisszociáció sebességi együtthatója pedig a (22) és (24) határérték összevetéséből ${}^1k_{-E} = (1{,}1 \pm 0{,}3) \cdot 10^9\ s^{-1}$. Az excimerképződés sebességi együtthatóját a (25) egyenlet szerinti ábrázolásból nyerhetjük, az ábrázolás a 9. ábrán látható. A 9. ábra egyenesének meredekségéből ${}^1k_E = (2{,}7 \pm 0{,}3) \cdot 10^{10}$ dm^3 mól^{-1} s^{-1}. Az excimerképződés sebességi együtthatója igen nagy érték, az excimerképződés gyakorlatilag diffúziókontrollált folyamat.

A szingulett 2-pentanon lecsengési kinetikáját izooktán oldószeren kívül vizsgáltuk tercier butanolban is. Tercier butanolban az excimer-élettartam 1,8 ns



9. ábra. A τ_1 és τ_2 paraméterek (25) egyenlet szerinti ábrázolása

körüli érték (szemben az izooktánban mért 0,6 ns-mal). Az excimer szingulett-triplett átalakulás sebességi együtthatója ugyanakkora, mint izooktánban. E két adatból az következik, hogy tercier butanolban az excimer redisszociációja kisebb jelentőségű folyamat, mint izooktánban. Ennek oka egyrészt a tercier butanol nagyobb viszkozitása lehet. Az excimer stabilizálásához azonban hozzájárulhat a tercier butanol nagyobb polaritása is, mivel az excimerek poláros, töltésátviteli komplex jellegű képződmények.

Kevésbé részletes vizsgálatokat végeztünk izooktán oldószerben néhány más alifás ketonnal is 0,01—0,1 mól dm^{-1} ketonkoncentrációnál. Minden vizsgált ketonnál kétexponenciális lecsengési kinetikát tapasztaltunk. A méréseinkben alkalmazott ketonkoncentrációknál a hosszabbik lecsengési paraméter nagy koncentrációjú határértékét lehet megbízhatóan mérni, amely értékből a (24) összefüggés szerint az excimeren keresztül történő triplett keton-képződés sebességi együtthatója nyerhető. Ezt a sebességi együtthatót adjuk meg különböző ketonoknál az 1. táblázatban. A táblázat adatai szerint az excimer szingulett-triplett átalakulásának sebességi együtthatója csökkenni látszik a karbonilcsoporttal szomszédos szénatom

1. táblázat

Egyszerű alifás ketonok $^1k^E_{ISC}$*-értékei*

T = 298 K, λ = 316 nm, oldószer: izooktán

keton	aceton	2-pentanon	metil-izo-propil-keton	di-izo-propil-keton
$10^{-8} \cdot {}^1k^E_{ISC}/s^{-1}$	5,0	5,3	3,8	3,4

szubsztituáltságának mértékével. E tendencia megerősítése és értelmezése azonban további vizsgálatokat igényel.

Alifás karbonilvegyület fotolízisében tudomásunk szerint eddig excimerképződést nem figyeltek meg. Úgy véljük, hogy a termékképződési kvantumhatásfok és és a triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének koncentrációfüggése, valamint a fluoreszcencia-lecsengési kinetika közvetlen vizsgálata alapján többoldalú bizonyítással első ízben sikerült excimerképződést megbízhatóan kimutatnunk alifás ketonok fotolízisében. Több ketonnal nyert kinetikai eredményeink szerint valószínű, hogy az excimerképződés alifás ketonok esetében általános jelenség.

IRODALOM

1. CLEMENTS, A. D.: Chem. Britain, *16*, 464 (1980)
2. PORTER, G., WEST, M. A.: Flash Photolysis, Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions (Editor G. G. Hammes), 3. kiadás, John Wiley and Sons, New York—London—Sydney—Toronto, 1974
3. FLEMING, G. R.: Advan. Chem. Physics, *49*, 2 (1982)
4. ENCINAS, M. V., LISSI E. A., SCAIANO, J. C.: J. Phys. Chem., *84*, 948 (1980)
5. KERR, J. A., TROTMAN-DICKENSON, A. F.: Progress in Reaction Kinetics, Vol. 1, p. 107 (Ed. G. Porter), Pergamon Press, New York, 1961
6. HEICKLEN, J.: Atmospheric Chemistry. Academic Press, New York, San Francisco and London, 1976; Okabe, H.: Photochemistry of Small Molecules: John Wiley and Sons, New York—Chichester—Brisbane—Toronto, 1978, p. 330
7. CARLESS, H. A. J.: Chem. Britain, *16*, 456 (1980)
8. CARLSSON, D. J., WILES, D. M.: J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., *C14*, 65, 155 (1976); OSAVA, Z.: Dev. Polym. Photochem. 209 (1982)
9. JACOBSON, R. E.: Chem. Britain, *16*, 468 (1980)
10. SANDROS, K.: Acta Chim. Scand., *23*, 2815 (1969)
11. STEVENS, B.: Advan. Photochem. *8*, 161 (1971)
12. KNIGHT, A. E. W., SELINGER, B. K.: Aust. J. Chem., *26*, 1 (1973)
13. O'CONNOR, D. V., WARE, W. R.: J. Phys. Chem., *83*, 1333 (1979)
14. MCKINNON, A. E., SZABÓ, A. G., MILLER, D. R.: J. Phys. Chem., *81*, 1564 (1977)
15. BIRKS, J. B., DYSON, D. J., MUNRO, I. H.: Proc. Roy. Soc., *A 275*, 575 (1963)

MOLEKULÁN BELÜLI KÉN-OXIGÉN KÖLCSÖNHATÁS

KUCSMAN ÁRPÁD

(ELTE, Szerves Kémiai Tanszék, Budapest)

Kovalens kén-oxigén kötéshosszak. Ha a molekulák szerkezetét és tulajdonságait az irányított atompályák elmélete alapján írjuk le, akkor rendszerint arra törekszünk, hogy kétatomos szerkezeti részletek sajátságait adjuk meg. Ebből a szempontból nagy jelentősége van a kötéshosszaknak. Ezek az adatok szabályos esetben olyan A—B atompárokra vonatkoznak, amelyek tagjait vegyértékvonal köti össze a konstitúciós képletekben. Érdeklődésünk a kötéshossz-adatok iránt onnan ered, hogy ezek

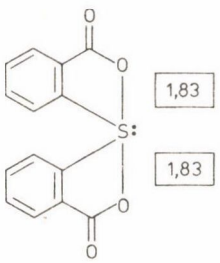
Konstuciós típus	Å	Kötési környezet	Å
	1,40–1,44		1,40
			1,42
			1,43
			1,44
		(F, F, F, F)S=O (C, C, O, O)=O	1,40 1,44
	1,42–1,49	(F, F)S=O (O,O)S=O (N,N)S=O (C,C)S=O	1,42 1,45 1,48 1,49
	1,58–1,65	(F, O, O)S^{VI}—O(C) (C, O, O)S^{VI}—O(C) (O, O)S^{IV}—O(C) (C)S^{II}—O(C)	1,56 1,58 1,63 1,65

1. ábra. Kovalens kén-oxigén kötéshosszak

csoporttulajdonságot fejeznek ki: a számszerű érték jellemző az A—B részletre, az ott fenálló kötéserősségre, és minden jelentősebb eltérés az elfogadott átlagértéktől jelzi a környező ligandumok befolyását (elektronvonzás, delokalizáció).

Mindez meggyőzően bemutatható a kén-oxigén kötéshosszak változásával; ezek az adatok nagyszámú kénvegyületnek épp a legjellegzetesebb részletére vonatkoznak (1. ábra). Az S=O kettős kötés hossza a szulfonokban és a szulfuránoxidokban jellegzetesen különbözik a szulfoxidok kettős kötésétől, valamint az S—O egyes kötés hosszától is. Mindegyik konstitúciós típusban a kötési környezetnek módosító hatása van. Legrövidebb az S, O kötés, ha elektronegatív fluor áll mögötte, leghosszabb, ha szénatom a háttératom.

Hipervalens kén-oxigén kötéshosszak. A kénorganikus vegyületek birodalmában új területet jelentett a hipervalens S, O kötést tartalmazó oxiszulfuránok felfedezése 1971-ben, ami KAPOVITS és MARTIN egymástól független munkásságának köszönhető. A legkorábban előállított szimmetrikus dioxiszulfuránokban a két S, O kötés igen hosszú és egyforma, 1,65 helyett 1,83 Å (például I; KAPOVITS, KÁLMÁN, 1971, KÁLMÁN, SASVÁRI, KAPOVITS, 1973).

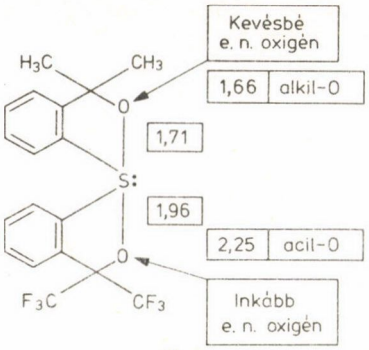


I

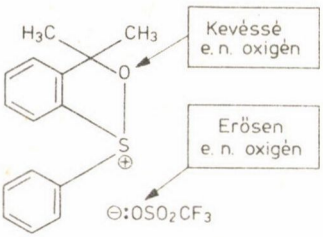
Ia

E vegyületekben a két apikális oxigén kémiailag ekvivalens, elektronegativitásuk egyforma. A kötéshosszabbodás oka az, hogy a lineáris O, S, O-részletben valójában S, O félkötéseket találunk. A három centrumon négy elektron oszlik meg, két elektron van kötő pályán, két elektron pedig nemkötő pályán, melynek csomósíkja a kénatomon van. Így a kénatom pozitív töltést visel, amit a két oxigénatom fél-fél negatív töltése együttesen ellensúlyoz (Ia).

Az újabban felfedezett nemszimmetrikus szulfuránok (II) vizsgálatakor kiderült, hogy a hipervalens kötés a környezetre igen érzékeny, a két S, O kötéshossz erősen különbözik. A kevésbé elektronegatív oxigén alkotja a rövidebb, „kovalensebb" kötést, míg az inkább elektronegatív oxigén a hosszabb, „ionosabb" kötést. Egy alkiloxi-aciloxi típusú oxigénpár esetében az S, O kötések hosszaként 1,66 és 2,25 Å volt észlelhető 1,83 Å helyett (MARTIN *et al.*, 1977, 1981).



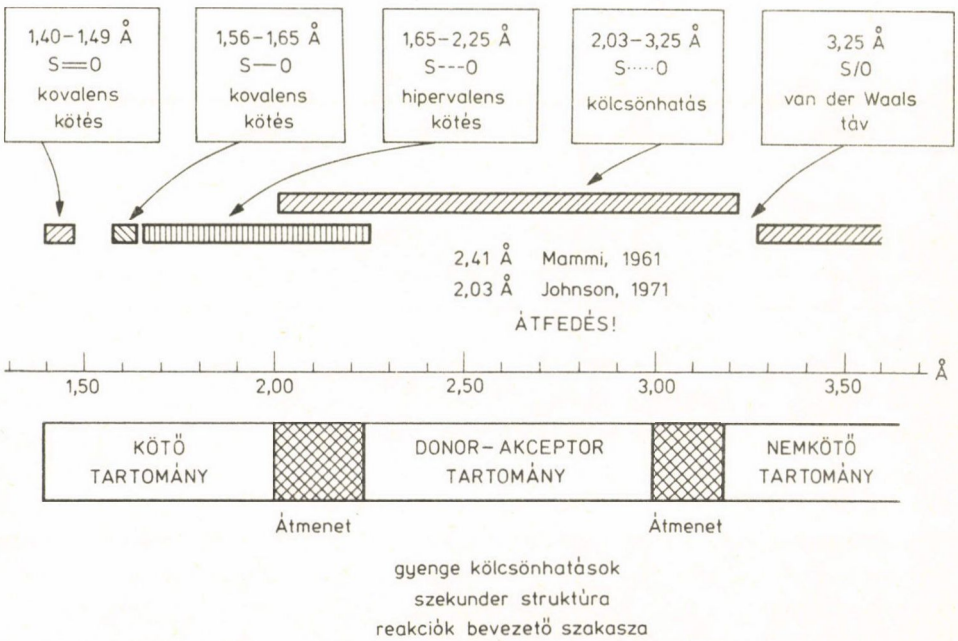
II



III

Az oxiszulfónium-triflátok (III; MARTIN *et al.*, 1974) szélső esetet képviselnek; a rövidebb és a hosszabb hipervalens S, O kapcsolat egy kovalens és egy ionos S, O kapcsolattá diszproporcionálódik. Így a triflát ion nembázisos oxigénje már csak ionviszonyban van a szulfónium-kénnel. Mindez ismét utal arra, hogy a hipervalens kötések sokkal érzékenyebbek a kötési környezetre, mint a szokásos kovalens kötések!

A kén-oxigén kapcsolatok összefoglalása. A kén-oxigén kapcsolatok eddig tárgyalt változatait összefoglalhatjuk egy Ångström-skálán (2. ábra). A viszonylag

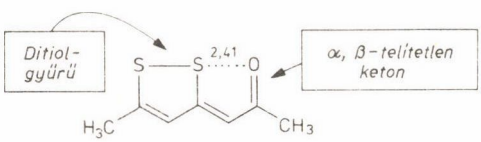


2. ábra. A kén-oxigén kapcsolatok összefoglalása Å-skálán

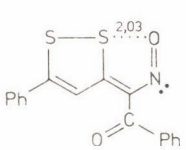
szűk 1,40—1,49 Å tartományba tartozik az S=O kovalens kettőskötés, az 1,58—1,65 Å tartományba pedig az S—O kovalens egyeskötés. Ehhez csatlakozik és jóval szélesebb területet foglal el a hipervalens, S, O kötések tartománya, amely 1,65 Å-től egészen az extrém 2,25 Å értékig terjed. Egy másik határkő is említést érdemel. Ez a Pauling-féle 3,25 Ångströmös van der Waals távolság, amely a nemkötő kén- és oxigénatomok minimális távolságát szabja meg.

Mindezek ismeretében Ångström-skálánkat három nagy tartományra oszthatjuk. A két szélső terület a kötő és a nemkötő kén-oxigén együttesek tartománya. A közöttük levő terület is igen érdekes, hiszen várhatóan ez felel meg a szokottnál gyengébb kapcsolatok, a donor-akceptor kölcsönhatások tartományának, amely éppen ez alkalommal kerül részletesebb tárgyalásra. A donor-akceptor kölcsönhatásokról általánban tudjuk, hogy nagy szerepük van a szekunder struktúrák kialakításában, valamint a reakciók bevezető szakaszában.

Az intramolekuláris kén-oxigén kölcsönhatás felismerése. 1961-ben fedezték fel az első olyan vegyületet, amelyben a nemkötő kén- és oxigénatomok távolsága 2,41 Å — tehát drámaian rövidebb, mint a van der Waals távolság —, így a molekulán belüli kén-oxigén közelállás a „kötelező" taszítással szembeszálló, vonzó jellegű donor-akceptor kölcsönhatás fennállására utalt (IV; MAMMI *et al.*, 1961).



IV



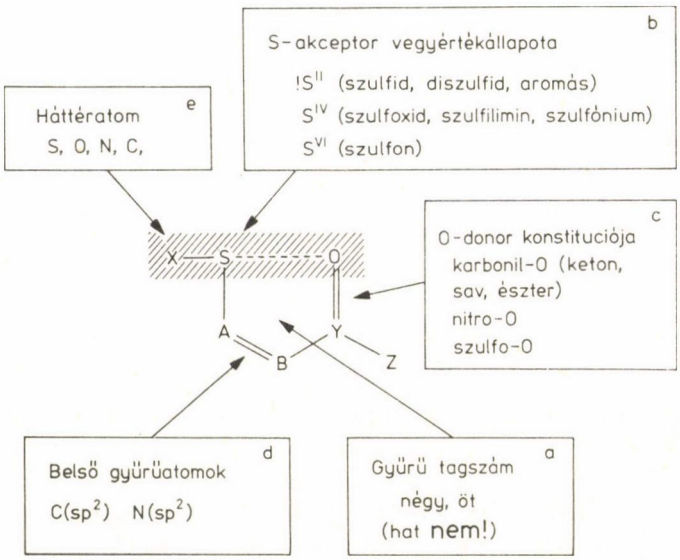
V

Tíz évvel később találtak egy olyan vegyületet is, melyben a közelállás 2,03 Å-nyi (V; JOHNSON *et al.*, 1971), ami az újabb értékelés szerint jelzi a hipervalens tartomány és a kölcsönhatási tartomány átfedését. Egy pillantást vetve az immár klasszikussá vált első példára, a Mammi-féle 2,5-dimetil-furofténre, megállapíthatjuk, hogy ez a vegyület egy diszulfid jelleget biztosító ditiolgyűrűt és egy α, β telítetlen ketonokra jellemző oldalláncot tartalmaz. A V vegyületben a karbonilcsoportot nitrozocsoport helyettesíti.

További vizsgálatok. A Cambridge-i Krisztallográfiai Adatbank szerint 1961 és 1982 között további 750 (!) olyan vegyületet vizsgálatak röntgendiffrakciós módszerrel, amelyben a nemkötő kén-oxigén távolság a 2,00—3,25 Å területre, vagyis a donor-akceptor tartományba esik. Ha figyelmen kívül hagyjuk azokat a vegyületeket, amelyekben a kén- és oxigénatomok 1,3-helyzetben rögzítettek (350 vegyület), továbbá, ha a donor-akceptor tartomány alsó határának a korrigált van der Waals távolságot (3,00 Å) tekintjük, akkor mintegy 250 olyan vegyület marad, amelyet a molekulán beüli kén-oxigén kölcsönhatás szempontjából érdemes vizsgálat tárgyává tenni. A szokásos irodalmazással gyakorlatilag hozzáférhetetlen teljes adatkészlet birtokában nemrégiben kísérletet tettünk arra, hogy a kén-oxigén közelállásra

vonatkozó adatokat újra rendszerezzük és értékeljük. Ezáltal lehetőség nyílt arra is, hogy a korábbi felismeréseket ismét összefoglalhassuk és esetenként kiegészítsük. A komputeres adatkeresésben ARGAY GYULA volt a segítségünkre.

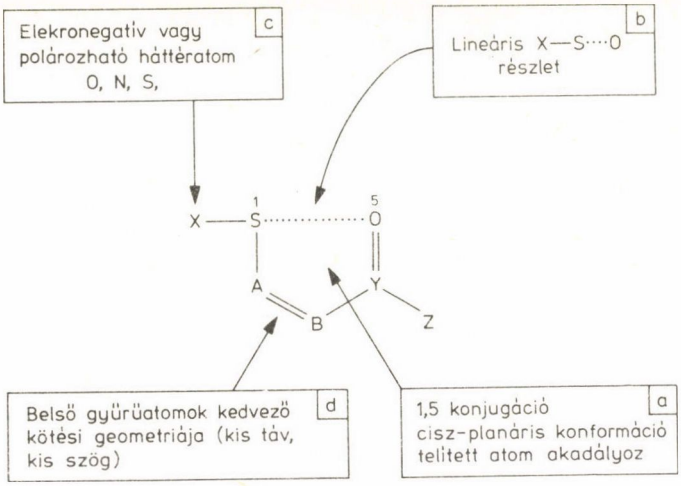
Csoportosítás, jellemzés. A vizsgált vegyületeket a következő szempontok szerint csoportosíthatjuk: *a)* Az S · · · O részletet tartalmazó „gyűrű" tagszáma; ez lehet négy és öt, de hatos gyűrűt nem észleltek. *b)* Az akceptor-kénatom vegyértékállapota; lehet a kén feltűnő módon kétértékű (szulfid, diszulfid, heteroaromás), lehet négyértékű (szulfoxid, szulfilimin, szulfónium) vagy hatértékű (szulfon). *c)* A donor-oxigén konstitúciós típusa; az Y=O csoportban az oxigén lehet például karbonil-oxigén (ketonok, észterek, savak) nitro-oxigén, szulfo-oxigén. *d)* A „belső" gyűrűatomok (A, B), minősége; ez lehet telítetlen szén, nitrogén. *e)* Az X háttératom minősége; ez lehet kén, oxigén, nitrogén, szén (3. ábra).



3. ábra. Nemkötő kén- és oxigénatomot tartalmazó vegyületek csoportosítása

Az S, O kölcsönhatás jellemzésére — jobb híján — az S · · · O távolságot (ami 2,00 és 3,00 Å között van) és az X—S · · · O szöget (amely rendszerint 180° körüli) szokták megadni; néha sor kerül a gyűrűre jellemző torziós szögek megadására is (ezek ideális esetben 0°-osak).

Az S, O közelállás szerkezeti feltételei. A rendelkezésre álló adatok alapján a kén-oxigén közelállás szerkezeti feltételeit már a hatvanas évek végén elemezték és fontos megállapításokat tettek (HAMILTON, LA PLACA, 1964; KAPECKI, BALDWIN, PAUL, 1968; NYBURG *et al.*, 1971). Az adatok felgyűlemlése újabban szükségessé tette az újra-összefoglalást és kiegészítést, amiben magyar kutatók is jelentős részt vállaltak (BEER, HORDVIK *et al.*, 1979; KÁLMÁN, PÁRKÁNYI, 1980; KUCSMAN, KAPOVITS, 1983). Az elemzések eredményeit a 4. ábra foglalja össze.



4. ábra. A kén-oxigén közelállás szerkezeti feltételei

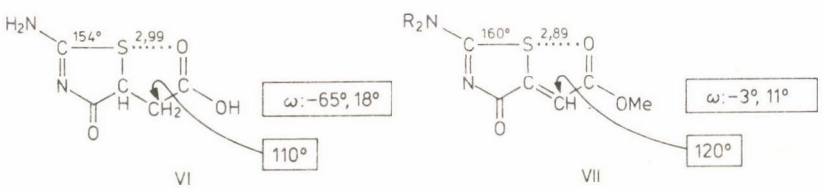
a) Alapvető követelmény, hogy a kénatomtól az oxigénatomig terjedő molekularészlet konjugált láncolat legyen, amelynek az A=B kötés mentén *cisz*-konfigurációja, a B—Y kötés mentén pedig *cisz*-planáris konformációja van. Ha a folytonos konjugációt telített atomok beépítésével megszüntetjük, megszűnik a planaritás és ezáltal a kén-oxigén közelállás is.

b) Az X—S · · · O szerkezeti részlet gyakorlatilag lineáris.

c) Sokkal kifejezettebb a közelállás, ha a háttératom elektronegatív (ilyen az oxigén), vagy polározható (ilyen a kén).

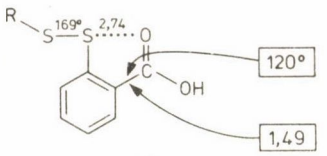
d) A belső gyűrűatomok kedvező kötési alapgeometriája (a kisebb belső kötéshossz vagy a kisebb kötésszög) jól észrevehetően elősegíti a közelállást. Így például a kisebb SAB szög miatt az aromás vegyületek előnyben vannak az olefin típusúakkal szemben. Nitrogénatom beépítése szénatom helyett ugyancsak kedvez a közelállásnak; így a nitrocsoport előnyben van a karbonillal szemben, az uretánokban nagyobb lehet a kölcsönhatás, mint az észterekben.

Példák az S, O közelállásra. Az általános részben elmondottakat néhány példával szemléltethetjük. A VI képlet egy telített, nemkonjugált oldalláncú savat mutat be (AMIRTHALINGAM, MURALIDHARAN, 1972). Nincs planaritás, a ferde konformáció miatt a karbonil-oxigén távol áll a kéntől. A VII vegyület egy analóg észter, amely azonban konjugált (CAMERON, HAIR, 1971). A *cisz*-planáris konformáció a kedvezőtlenebb kötésszögek ellenére is szorosabb kén-oxigén közelállást biztosít.

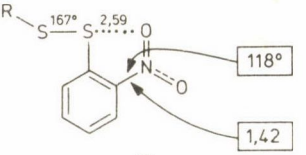


VI VII

A VIII vegyület rokona az előzőeknek, de azoktól abban különbözik, hogy az X—S · · · O részletben a háttératom nem szén, hanem kén; emiatt az oxigén közelebb kerülhet a kénhez (KARLE, MITCHELL, 1969). A IX vegyület ugyancsak aromás diszulfid, de karboxil helyett nitrocsoportot tartalmaz (RICCI, BERNAL, 1970.) A nitrogén kisebb kötésszöge és kisebb kötéshosszai miatt a nitro-oxigén közelebb van a kénhez, mint a karbonil-oxigén. Érdekes, hogy a legszorosabb kén-oxigén közelállást kén háttératom esetén a nitrozocsoport biztosítja (V); az 1971-ben JOHNSON által észlelt 2,03 Å S · · · O nemkötő távolság már a hipervalens tartomány határterületére esik.

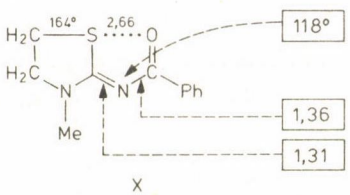


VIII

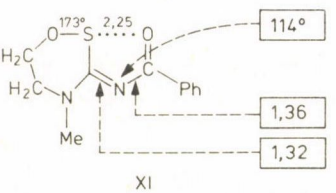


IX

A X képlet azt szemlélteti, hogy a nitrogén „belső gyűrűatomnak" is beválik; a szóban forgó konjugált benzoiliminovegyületben a kén-oxigén távolság ugyancsak rövid. De tovább rövidül ez a távolság, ha a XI képlet szerint az S, O részletnek elektronegatív oxigén-háttératomot biztosítunk a szénatom helyett. Az utóbbi képletpár magyar kutatók jelentős hozzájárulását is jelzi a kén-oxigén kölcsönhatás kutatásában (SÓLYOM, SOHÁR, TOLDY, KÁLMÁN, PÁRKÁNYI, 1977, 1980).



X

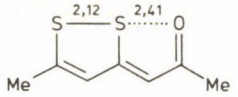
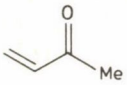
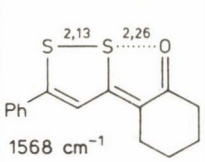
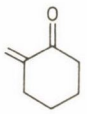
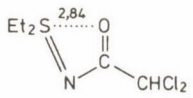
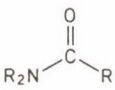


XI

Fizikai tulajdonságok módosulása. Az intramolekuláris kén-oxigén közelállás jelentős befolyást gyakorolhat a vegyületek fizikai sajátságaira. Így korán felismerték, hogy a kölcsönhatásban részt vevő karbonilcsoport IR elnyelési sávja jelentősen eltolódik az alacsonyabb hullámszámok felé, ami kötésgyengülésre utal (5. ábra).

Igen látványos ez az eltolódás a metil-vinil-keton és a metilén-ciklohexanon ciklusos diszulfid-származékaiban; az 1700 cm^{-1} körüli értékek helyett 1600 körüli értékeket észleltek; az eltolódás több mint 100 hullámszám. Kén-oxigén kölcsönhatásra utal a diklóracetil-szulfiliminek karbonilsávjának jelentős eltolódása is.

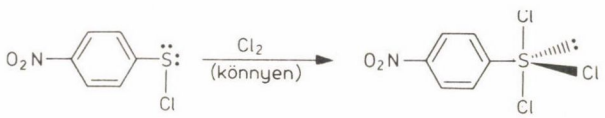
Egyes esetekben jól észlelhető a kölcsönhatásban részt vevő X—S és O=Y csoportok kötéshosszainak megnyúlása. Különösen szembetűnő ez, ha egy diszulfidrészlet áll szemben a karbonilcsoporttal. Az S—S kötés hossza 2,03 helyett 2,12 Å, a C=O kötésé pedig 1,21—1,24 helyett 1,23—1,27 Å lehet.

				$\Delta\nu/cm^{-1}$
1	"METIL-VINIL-KETON"			
	Mammi et al. 1961 *Bardi et al. 1979*	1595 cm^{-1}	1706 cm^{-1}	111
2	"METILÉN-CIKLOHEXANON"			
	Pinel et al. 1971	1568 cm^{-1}	1697 cm^{-1}	129
3	"ACIL-SZULFILIMIN"			
	Kucsman, Ruff, Tanács 1967 *Kálmán, Sasvári, Kucsman 1971*	1624 cm^{-1}	~1670 cm^{-1}	46

5. ábra. A karbonilsáv eltolódása az IR-spektrumban kén-oxigén közelállás hatására

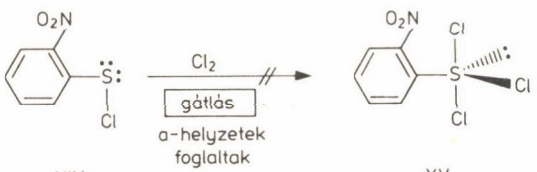
Kémiai tulajdonságok módosulása. A kén-oxigén közelállásnak jelentős szerep jut a kénatomon lejátszódó reakciók befolyásolása terén is. Ezt kívánják szemléltetni a következő példák.

a) KWART és GIVENS (1969) szerint az aril-szulfenil-kloridok (például XII) oxidatív klórozás útján szulfonil-kloridokká alakíthatók. Ennek a reakciónak a bevezető lépése egy klóraddíció, amely triklós-szulfuránhoz vezet (például XII→ XIII).



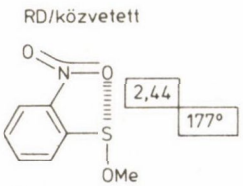
XII XIII

Mindez azonban nem játszódik le, ha a szulfenil-klorid *orto*-nitrocsoportot tartalmaz (XIV). Ilyenkor ugyanis az egyik apikális helyzetet — a kén-oxigén kölcsönhatás révén — elfoglalja a nitro-oxigén, miközben a „háttér-klóratom" szintén apikális helyzetbe kerül; a klórmolekula ekvatoriális addíciója (XIV→XV) ilyen körülmények között kedvezőtlen lenne.

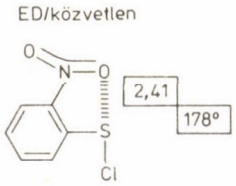


XIV XV

Ezt az elgondolást — nevezetesen a reakciócentrum gátlását — közvetett módon a röntgendiffrakciós adatok is alátámasztják. Már korábban ismeretes volt, hogy az analóg szulfenátokban (XVI) az O—S · · · O részlet valóban csaknem lineáris, és az „apikális" nitro-oxigén igen közel áll a kénatomhoz (HAMILTON, LA PLACA, 1964).



"szulfenát"
XVI

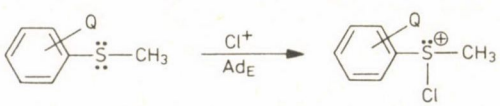


"szulfenil-klorid"
XIV

A legújabb elektrondiffrakciós vizsgálatok a XIV szulfenil-klorid példáján közvetlen bizonyítékot is szolgáltattak a feltételezett lineáris Cl—S · · · O elrendeződésre és az S · · · O közelállásra. E vizsgálatok külön érdekessége, hogy első ízben sikerült igazolni, hogy a kén-oxigén kölcsönhatás gőz állapotban is fennáll, megszabva a *cisz*-planáris konformációt (SCHULTZ, HARGITTAI, KAPOVITS, KUCSMAN, 1983).

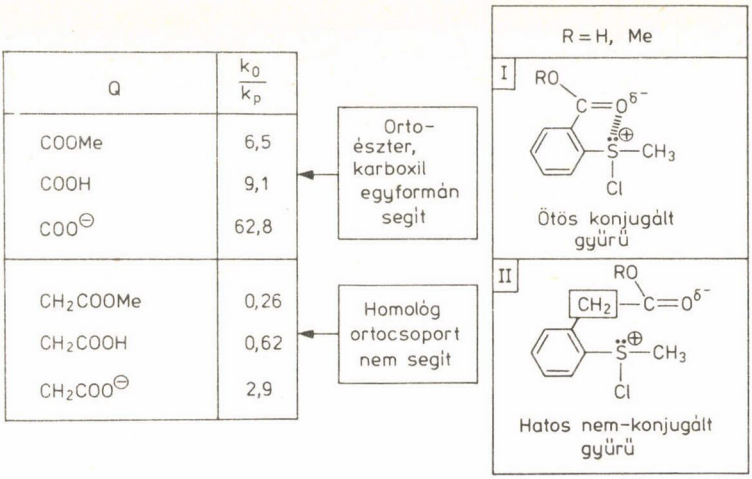
b) Kén-oxigén kölcsönhatás révén nemcsak az *orto*-nitrocsoport, hanem az *orto*-karbonilcsoport is gátolhatja a kénatomon végbemenő reakciókat, amint erre következtetni lehetett az *o*-$XC_6H_4S(Me)$ = NTs típusú szulfiliminek savas hidrolízisével összefüggő vizsgálatainkból (KAPOVITS, RUFF, GULYÁS, KUCSMAN, 1976). Sikerült kimutatni, hogy az *o*-$XC_6H_4S^{\oplus}(Me)$NHTs szulfónium (protonált szulfilimin) intermedieren lejátszódó, szulfoxidhoz vezető hidrolízist a kisebb térigényű, de S, O kölcsönhatásra alkalmas X = *o*-COOMe csoport jobban gátolja, mint a nagyobb térigényű, de S, O kölcsönhatásra nem alkalmas X = *o*-CH_2COOMe csoport; X = H, *o*-CH_2COOMe és *o*-COOMe esetén k_{rel} = 1, 0,57 és 0,27 volt észlelhető (vö. a 6. ábra kedvező ötös és kedvezőtlen hatos „gyűrűt" feltüntető I és II képleteivel, ahol Cl helyett NHTs olvasandó).

c) A kén-oxigén kölcsönhatás reakciót elősegítő hatását is tapasztaltuk később, amikor a szulfidok szulfoxidokat eredményező klórozási reakcióját vizsgáltuk (RUFF, KAPOVITS, RÁBAI, KUCSMAN, 1978). Itt a bevezető lépés az elektrofil klórkation-addíció; ennek során klór-szulfónium ion képződik (XVII→XVIII).



XVII XVIII

Összehasonlítottuk egyes *para*- és *orto*-szubsztituált származékok reaktivitását és azt tapasztaltuk, hogy az *orto*-helyzetű észtercsoport és az *orto*-helyzetű karboxilcsoport a reakciót — váratlan módon — nagyjából egyformán segíti, míg a homológ csoportok segítő hatást nem mutatnak (6. ábra).



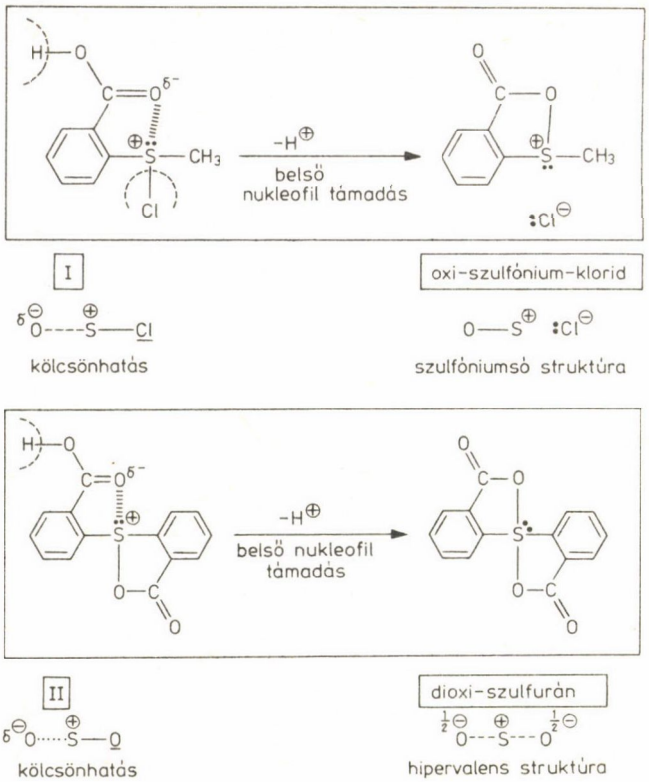
6. ábra. Orto-szubsztituált aril-metil-szulfidok Cl^+-addíciójának relatív sebességi adatai

A kísérleti eredményekből az alábbi következtetéseket vontuk le: 1. A reakció intermedierjét elektrosztatikus jellegű S, O kölcsönhatás stabilizálja, ami a pozitív kénatom és a negatívan polározott karbonil-oxigén között áll fenn (6. ábra, I). 2. Az észtercsoport és a karboxilcsoport hatékonysága azért egyforma, mivel bennük a karbonilcsoport polározottsága nagyjából azonos. 3. Ötös tagszámú konjugált gyűrű kialakulása lehetővé teszi a kén-oxigén kölcsönhatást és a reakció segítését. 4. A hatos tagszámú, nem konjugált gyűrű nem planáris (6. ábra, II), ilyenkor nincs S, O kölcsönhatás, ezért a reakció segítése sem következik be.

d) A 7. ábrán részletezett negyedik példa az S, O kölcsönhatás és a hipervalencia kapcsolatára utal. Ezen a téren érdekes megállapításokat tehetünk, ha az *o*-COOH-csoportot tartalmazó *klór*-szulfónium-ion (I) és *aciloxi*-szulfónium-ion (II) belső nukleofil szubsztitúciós reakcióit összehasonlítjuk. Belső nukleofil támadás eredményeképpen a I vegyületből oxi-szulfónium-klorid keletkezik, a klór-háttératomos S···O kölcsönhatás tehát (O—S^+ Cl^-) szulfóniumsó struktúrát eredményez. Ugyanakkor a II vegyületből dioxiszulfurán jön létre, vagyis az oxigén-háttératomos S···O kölcsönhatás O—S—O hipervalens struktúrát hoz létre.

Összegezve megállapítható, hogy szoros kapcsolat áll fenn az S, O kölcsönhatás, a hipervalens kötés és a kénatom reaktivitása között. Ilyen körülmények között indokolt volt kezdeményezni, hogy az intramolekuláris kén-oxigén közelállás szisztematikus röntgendiffrakciós vizsgálatát kapcsoljuk össze a kénorganikus reakciók mechanizmusának vizsgálatával.

A szilárd fázisú konformáció és a reakciómechanizmus kapcsolata. Látszólag ellentét áll fen a statikus modellek szilárd állapotban való vizsgálata és a dinamikus folyamatok oldatban történő vizsgálata között. Ezt az ellentmondást oldja fel a Dunitz-féle koncepció, amely a Cambridge-i Krisztallográfiai Adatbank adatsoroza-

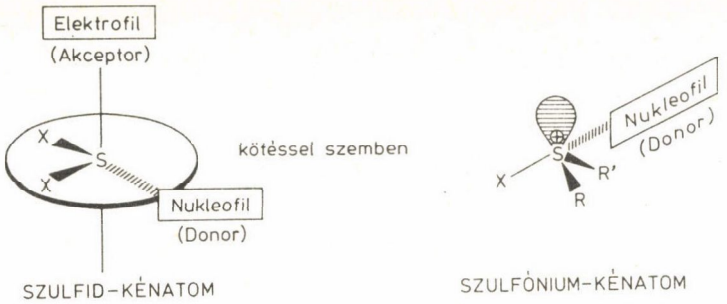


7. ábra. A kén-oxigén kölcsönhatás és a hipervalens kötés összefüggése

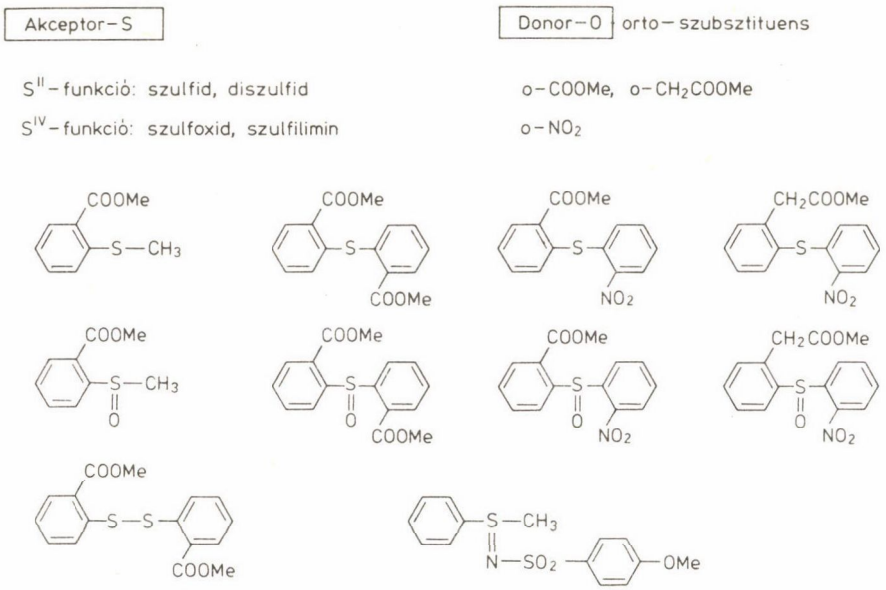
tainak feldolgozásán alapszik. DUNITZ (1978—80) megállapította, hogy az ellentétes jellemű atompárok „nonbonded" elhelyezkedése a kristályrácsban adott szabályszerűségeknek felel meg, továbbá, hogy az atomok közelállását vonzó kölcsönhatások segítik elő, és egyúttal ez a közelállás jelzi a megfelelő reakciók kezdeti szakaszát. Így kiderült, hogy az elektrofil (akceptor jellegű) atomok általában a szulfid-kénatomból kiinduló, XSX síkra merőleges tengely körül helyezkednek el (ez a magános elektronpár iránya), míg a nukleofil (donor jellegű) atomok rendszerint az X—S kötéssel szemben találhatók; ugyanez érvényes a szulfóniumsókra is (8. ábra).

A Dunitz-koncepció folyománya, hogy szoros összefüggésnek kell fennállni a szomszédcsoporttal elősegített, kénatomon lejátszódó reakciók kezdeti szakasza és a szubsztrátumok, illetve a termékek intramolekuláris S, O kölcsönhatással stabilizált, szilárd fázisú konformációja között is.

Modellvegyületek. A molekulán belüli S, O kölcsönhatás tanulmányozása céljából előállítottunk tíz kénorganikus aromás észtert és nitrovegyületet, és ezeket röntgendiffrakciós úton vizsgáltuk (9. ábra). A modellvegyületekben az akceptor S(II)-funkció szulfid és diszulfid, az S(IV)-funkció pedig szulfoxid és szulfilimin volt. A



8. ábra. Elektrofil és nukleofil nemkötő ligandumok elhelyezkedése a központi kénatom körül



9. ábra. Röntgendiffrakciós úton vizsgált kénorganikus aromás észterek és nitrovegyületek

donor-oxigént tartalmazó *orto*-szubsztituensként észtercsoport, homológ észtercsoport és nitrocsoport szerepelt.

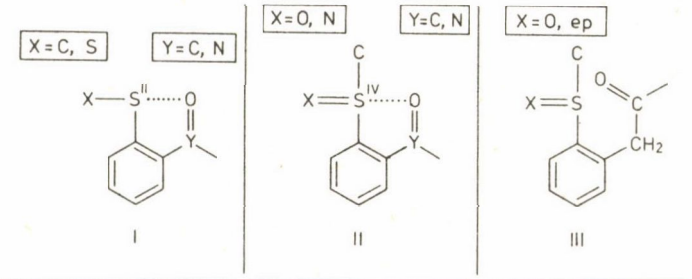
Ezúton mondunk köszönetet a központi kutatástámogatásért, amely anyagilag lehetővé tette az RD vizsgálatok elvégzését.

Kísérleti eredmények. A 9. ábrán látható vegyületek röntgendiffrakciós úton meghatározott geometriája alapján néhány figyelemreméltó következtetésre jutottunk (KUCSMAN, KAPOVITS, KÁLMÁN, PÁRKÁNYI, 1980—83).

a) A kétértékű kénatomot és ötös „S, O-gyűrűt" tartalmazó vegyületekben megvalósul a kölcsönhatást lehetővé tevő *cisz*-planáris konformáció. Az X—S···O részlet lineáris. Az S···O távolság eléggé nagy, de ez az adat függ a belső

gyűrűatomoktól és a háttératomtól is; a nitrogén-, illetve a kénatom bevitele észrevehetően csökkenti az S · · · O távolságot (10. ábra, I).

b) A négyértékű kénatomot és ötös S, O-gyűrűt tartalmazó vegyületekben ugyancsak megvalósul a kölcsönhatást megengedő *cisz*-planáris konformáció, amint azt reakciók alapján korábban feltételeztük (vö. a 6. ábrával). Az X—S · · · O részlet itt is lineáris; háttératomként mindig az elektronegatív oxigén vagy nitrogén szerepel, sose a szénatom. Ezzel együttvéve is azonban az S, O távolságok nagyok és kevéssé függenek az X és Y atomoktól (10. ábra, II).



X \ Y	C	N
C	2,72 Å	2,62 Å
S	2,68 Å	(2,59) Å

X \ Y	C	N
O	2,73 Å	2,73 Å
N	2,71 Å	—

S·····O
3,40–5,15 Å
nincs kölcsönhatás

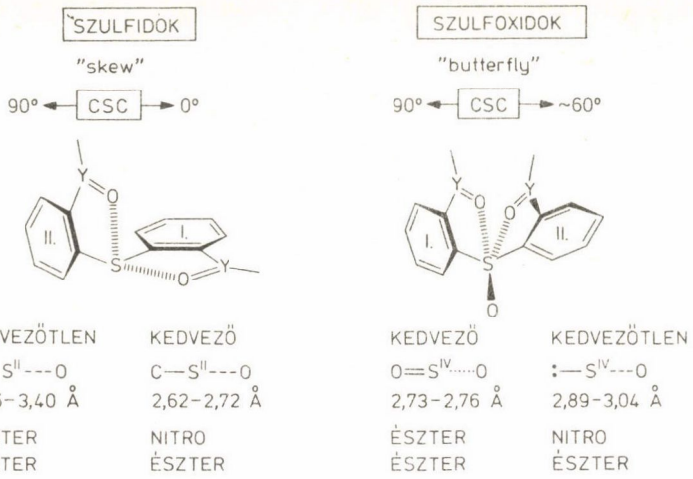
Összhang
kémiai
észlelettel

10. ábra. 1,5 és 1,6 típusú S, O kölcsönhatás S(II)- és S(IV)-vegyületekben

c) A hatos S, O-gyűrűt tartalmazó vegyületekben — a kén vegyértékállapotától függetlenül — már nem találunk planáris gyűrűt, az X—S · · · O részlet sem lineáris. A van der Waals távolságnál jóval nagyobb S, O távolságok (3,40 és 5,15 Å) arra mutatnak, hogy nincs kölcsönhatás a kén- és oxigénatom között. Mindez ugyancsak összhangban van a korábbi kémiai tapasztalattal (10. ábra, III).

Az orto-szubsztituensek kompetíciója. Az S-diarilvegyületek esetében felmerül a kérdés, hogy milyen konformáció alakul ki, ha *két* donor jellegű szubsztituens áll szemben az akceptor kénnel. Modellvegyületeink erre is választ adtak (11. ábra).

A szulfidok megőrzik a szokásos „skew" (ferde) konformációt. Az első gyűrű koplanáris a CSC síkkal; az itt levő külső-*orto* szubsztituens van kedvezőbb helyzetben a kölcsönhatás szempontjából, mert az O · · · S részlethez lineárisan csatlakozik a szén-háttératom. Tapasztalatunk szerint ezt az *orto*-helyzetet az inkább elektronvonzó csoport, azaz a nitrocsoport foglalja el.



11. ábra. Kén-oxigén kölcsönhatás S-diarilvegyületekben; két donor *orto*-szubsztituens kompetíciója

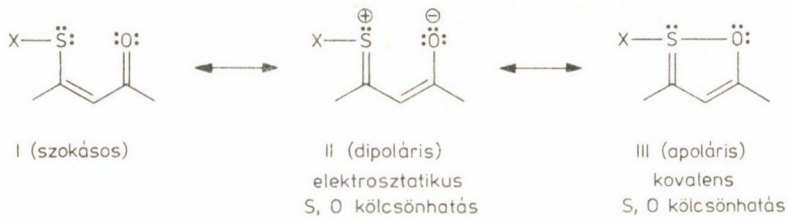
A szulfoxidok ugyancsak megőrzik a szokásos konformációt, ez azonban „butterfly" (pillangó) típusú. Az első gyűrű merőleges a CSC síkra; elsősorban az itt levő külső-*orto* szubsztituens alkalmas S, O-kölcsönhatásra, mivel az O···S részlethez itt csatlakozhat lineárisan a szulfinil-oxigén, mint háttératom. Tapasztalatunk szerint ezt az *orto*-helyzetet a kevésbé elektronvonzó csoport, azaz az észtercsoport foglalja el; ennek karbonil-oxigénje kerül tehát közelebb a kénatomhoz. A második gyűrű mintegy 60°-os szöget zár be a CSC síkkal; az itt levő inkább elektronvonzó szubsztituens (a nitrocsoport) S, O-kölcsönhatásra kevésbé alkalmas.

Kvalitatív elméleti tárgyalás. Az intramolekuláris kén-oxigén kölcsönhatás kvalitatív elméleti leírásának irányvonalait már 1969-ben lefektette Hordvik. Mai eszköztárunkat véve figyelembe, a kérdéshez többféle úton közelíthetünk.

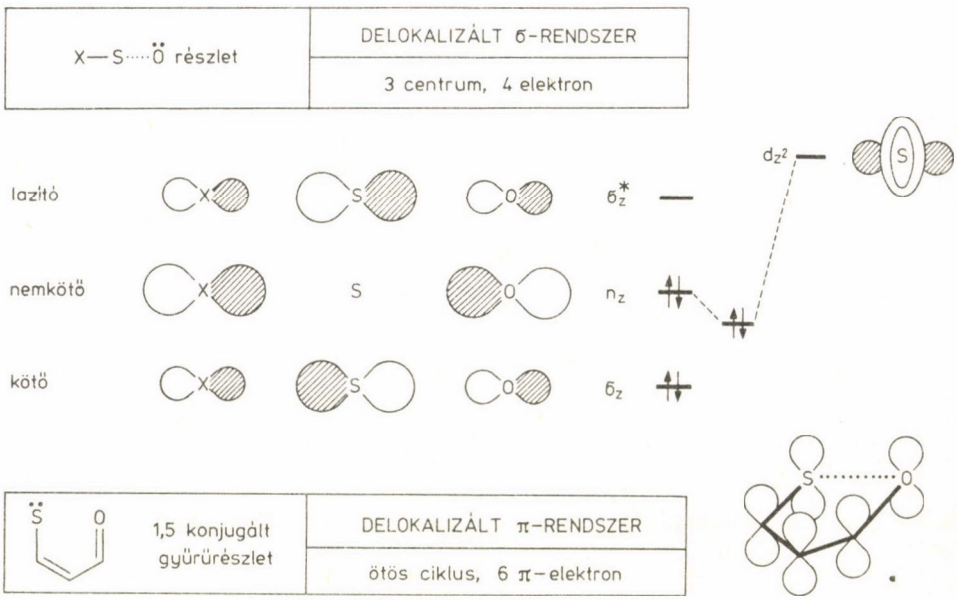
a) Ha a konjugált rendszerekben megnyilvánuló S, O-kölcsönhatást VB-határszerkezetekkel kívánjuk szemlélteni, akkor a szokásos I elektronképlet mellé felírható a II dipoláris határszerkezet — ez fejezi ki a kén és az oxigén között fenálló elektrosztatikus kölcsönhatást —, valamint a III apoláris határszerkezet — ez fejezi ki az oxigén és a kén közötti kovalens kölcsönhatást, az ún. no bond — single bond rezonanciát (12. ábra).

b) A MO elmélet szerint az X—S···O részlet delokalizált σ-rendszer, közelebbről háromcentrumos—négyelektronos rendszer. Két elektron kötő pályán helyezkedik el, kettő pedig nemkötő pályán, melynek a kénen csomósíkja van. Ehhez járul még kötésként a két π-elektron delokalizációja a planáris öttagú gyűrűn, vagyis egy kvázi-aromás rendszer kialakulása (13. ábra).

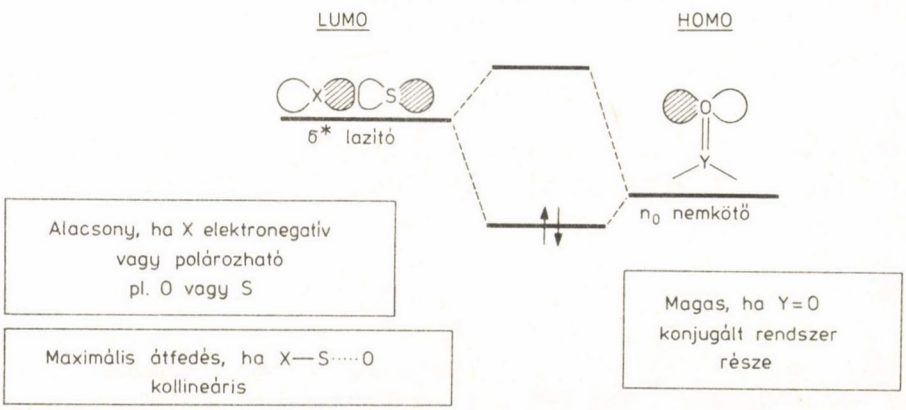
c) Az újabban elterjedt frontier orbital módszer ugyancsak alkalmas a kísérleti tények kvalitatív elméleti magyarázatára. Ha a molekulában a kén és az oxigén közel áll, akkor sor kerülhet (oxigén-HOMO)-(kén-LUMO) kölcsönhatásra. LUMO-ként a



12. ábra. A kén-oxigén kölcsönhatás leírása határszerkezetekkel a VB-elmélet alapján



13. ábra. A kén-oxigén kölcsönhatás leírása az MO-elmélet alapján



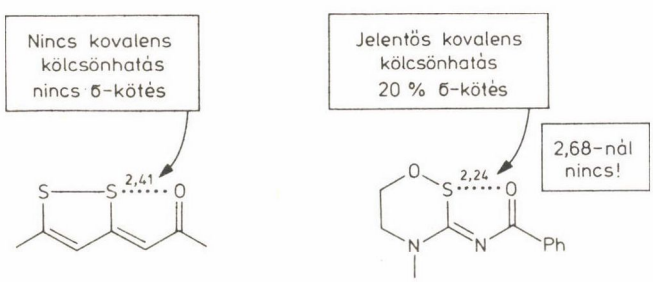
14. ábra. A kén-oxigén kölcsönhatás leírása az FMO-elmélet alapján

háttératom-kén (X—S) σ^* lazító pálya, HOMO-ként az oxigén n_o nemkötő pálya szerepel (14. ábra).

A HOMO-LUMO átfedés akkor hatékony, ha az X—S · · · O részlet lineáris. A HOMO-LUMO kölcsönhatás energiacsökkentő hatása ezen túlmenően akkor érvényesül, ha a HOMO pálya energiája elegendően magas — ez az eset áll fenn, ha a karbonilcsoport konjugált rendszer része —, továbbá, ha a LUMO pálya energiája elegedően alacsony; ez az eset áll fenn, ha a kénatomhoz elektronegatív háttératom, vagy egy másik kénatom csatlakozik.

Kvantitatív elméleti tárgyalás. A kén- és oxigénatomot 1,5-helyzetben tartalmazó vegyületek esetében a tapasztalat szerint igen gyakran találkozunk a van der Waals rádiuszok által „tiltott", S, O közelállást eredményező *cisz*-planáris konformációval. Ez a jelenség kétségtelenül megérdemli a kvantitatív elméleti feldolgozást és az azon alapuló hiteles értelmezést. Az S, O közelállás gyakori megvalósulása nyilván valamiféle „bruttó" vonzásra, energiacsökkenésre vezethető vissza. Az energiamérleg kialakulásában bizonyára szerepe van az elektrosztatikus kölcsönhatásnak, a polarizációnak, a töltésátvitelnek, valamint a vonzó hatásokkal szembeszegülő kicserélődési repulziónak, a lezárt molekulapályák közötti taszításnak is. E tényezők egzakt tárgyalása az intramolekuláris esetben elvi nehézségekbe ütközik, így a kén-oxigén kölcsönhatás kvantitatív tárgyalása meglehetősen elhanyagolt terület. Mindazonáltal három próbálkozás e helyen is említést érdemel.

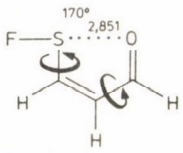
a) KAPECKI és BALDWIN még 1968-ban EHMO-módszerrel vizsgálta a Mammiféle alapvegyületet (IV) és kimutatta, hogy a kénatom és az oxigénatom között gyakorlatilag nincs kovalens kölcsönhatás.



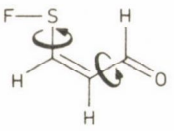
b) Újabban RD, ND és EHMO módszerek együttes alkalmazásával kimutatták, hogy a Sólyom-féle vegyületben (XI), ahol a kén és az oxigén igen közelálló, jelentős, mintegy 20%-os-kötést eredményező kovalens kölcsönhatás áll fenn; ha az S, O nemkötő távolság nagyobb (például 2,68 Å), akkor ilyen kölcsönhatás nem észlelhető (COHEN-ADDAD, PÁRKÁNYI *et al.*, 1983).

c) Az intramolekuláris S, O kölcsönhatás megfelelően szabatos elméleti tárgyalása *ab initio* kvantumkémiai módszeren alapulhat. A lehetséges út itt a különböző konformerek geometriájának optimalizálása, és az ezekhez tartozó energiaadatok kiszámítása, összehasonlítása. Egy ilyen vizsgálatsorozatot kezdemé-

nyeztünk nemrégiben a Torontói Egyetemmel együttműködve (CSIZMADIA, ÁNGYÁN, KÖVESDI, KUCSMAN, 1983). A gazdasági okokból egyszerűsített szerkezetű modell, a *Z*-3-fluortio-propenál (XIX) viszonylag kevés atomot tartalmaz, feltehetően mégis rendelkezik azokkal a sajátságokkal, amelyek hatékony S, O kölcsönhatást tesznek lehetővé. E vegyületben ugyanis az 1,5-helyzetű kén- és oxigénatom konjugált rendszer része, továbbá a fluor-háttératom nagy elektronegativitású. Az első számításokat Monstergauss '81 programmal, STO-3G minimális bázissal végeztük.



XIXa, *transz-cisz*



XIXb, *transz-transz*

Az F—S és C—C tengelyek körüli rotációt véve alapul, a geometriák optimalizálásával kiszámítottuk 22 konformer energiaadatát. A várakozásnak megfelelően a *transz-cisz* XIXa és a *transz-transz* XIXb planáris konformációk a kedvezményezettek, kettőjük közül pedig éppen a kén-oxigén közelállást mutató XIXa bizonyult 1,243 kcal/mól-lal stabilisabbnak. Ily módon az intramolekuláris kén-oxigén kölcsönhatás modellünk esetében elméleti úton kimutathatóvá, kvantitatív adattal jellemezhetővé vált. A d-pályák figyelembevétele némileg még tovább növeli az energiakülönbséget a XIXa konformer javára (3,75 kcal/mól), ez tehát nem a módszerben rejlő elhanyagolások következményeként adódik.

Kezdeti lépéseket tettünk abban az irányban is, hogy az *ab initio* számítások eredményeit felhasználjuk a kvalitatív tárgyalás területén. Kiegészítő számítások eredményei (kvantitatív PMO analízis, számítások Mulliken-töltések alapján) azt mutatják, hogy a XIXb→XIXa átalakulással kapcsolatos energiakülönbség nagyobb részben a kén oxigén közelállással kapcsolatos elektrosztatikus kölcsönhatás javára írható, és csak kisebb részben indokolható azzal, hogy a karbonil-oxigén n_o-pályán levő magános elektronpárja delokalizálódik az F—S σ^* lazító pályára. Az utóbbi mellett szól egyébként az F—S kötés némi meghosszabbodása is a XIXa-ban (1,647 helyett 1,648 Å), ugyanakkor azonban itt az n_o-pálya energiája a várakozással ellentétben nem csökken, hanem éppen nő (−9,17 eV-ról −9,06 eV-ra). Mindez figyelemeztet arra, hogy a kén-oxigén kölcsönhatás elméleti tárgyalása a továbbiakban még alaposabb kimunkálást igényel.

SZERVES ASZTÁCIUM VEGYÜLETEK, ELŐÁLLÍTÁSUK ÉS TULAJDONSÁGAIK

VASÁROS LÁSZLÓ, BEREI KLÁRA

(MTA Központi Fizikai Kutató Intézete AEKI, Kémiai Főosztály, Budapest)

A halogéncsalád ötödik tagja, a 85 rendszámú asztácium bolygónkon stabilis formában nem fordul elő. Nevét is innen kapta: ἄστατος — instabilis [1]. A természetes radioaktív bomlási sorok tagjaiként igen rövid felezési idejű izotópjai léteznek a természetben. Ezek közül a leghosszabb életű ^{219}At felezési ideje 54 s [2]. A természetes asztácium izotópok összmennyisége a földkéreg 1 km vastagságú rétegében nem haladja meg az 50 mg-ot, vagyis az asztácium a legritkábban előforduló természetes elem [3].

A 24 ismert asztácium izotóp közül a kémiai kutatásokhoz általában a hosszabb életű — néhány óra felezési idejű — 209, 210 és 211 tömegszámú nuklidokat alkalmazzák. Ezek csak mesterségesen, részecskegyorsítók segítségével állíthatók elő. Az 1. táblázatban e három izotóp előállítására használt magátalakulásokat foglaltuk

1. táblázat

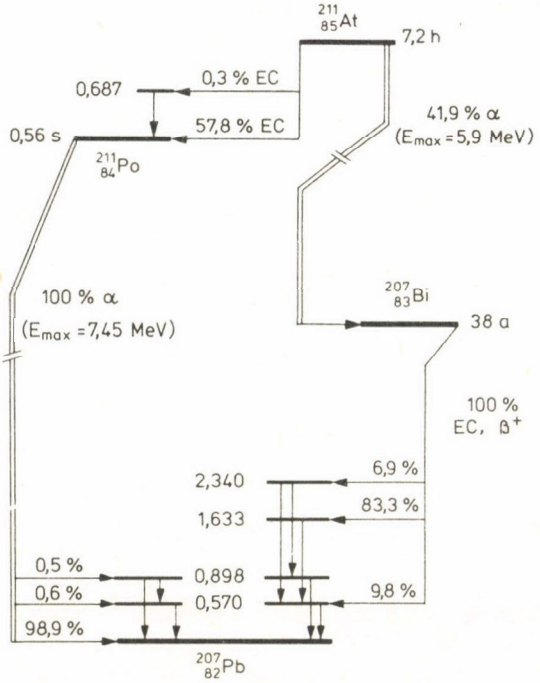
A leghosszabb felezési idejű At-izotópok előállítása és bomlása

Magátalakulás	Nuklid	Részecske energia (MeV)	$T_{1/2}$(h)	Radioaktív bomlás
^{209}Bi(α, 4n)	^{209}At	>34	5,5	EC (95,9%) α (4,1%)
^{209}Bi(α, 3n)	^{210}At	>28	8,3	EC (99,8%) α (0,2%)
^{209}Bi(α, 2n) ^{211}Rn(EC)	^{211}At	>20	7,2	EC (58,1%) α (41,9%)
^{232}Th(p, sp) ^{238}U(p, sp)	^{209,210,211}At	660		

össze. Közepes energiájú gyorsítókkal bizmutból ^{209}Bi(α, xn) $^{213-x}$At magreakcióval (ahol x = 2, 3 vagy 4), nagy energiájú protongyorsítókkal uránból vagy tóriumból spalláció (sp) útján juthatunk asztáciumhoz. A ^{211}Rn, amely ugyancsak spalláció révén képződik, elektron befogással (EC) ^{211}At izotóppá bomlik.

Radiokémiailag tisztán a három közül csak a 211-es tömegszámú izotóp állítható elő. Ugyanakkor éppen ez az asztácium nuklid tart számot nagy érdeklődésre

orvos-biológiai felhasználásának lehetősége miatt. Az asztácium kémiájával kapcsolatos kutatások, fundamentális jelentőségükön túlmenően, azért is fejlődtek rohamosan az utóbbi időben, mert felmerült a ^{211}At izotóp α-sugárzásának potenciális hasznosítása a tumor terápiában. Amint ez a bomlási sémából [4] látható (1. ábra) a ^{211}At 41,9%-ban α-részecske kibocsátásával ^{207}Bi izotóppá bomlik, 58,1%-ban pedig elektron befogással ^{211}Po nuklidá alakul. Ez utóbbi nagyon rövid felezési idővel (0,56



1. ábra. A ^{211}At-nuklid egyszerűsített bomlási sémája [4]

s) ugyancsak α-bomlással stabilizálódik. Az ^{211}At-ből és a ^{211}Po-ből származó nagy energiájú α-részecskék rövid hatótávolságon belül (vízben $\sim$60 μm) igen nagy sugárzási dózist adnak le. Ez elvben lehetőséget teremt a tumoros sejtek elroncsolására, a szomszédos egészséges szövetek viszonylag kis károsodása mellett. Ehhez azonban a ^{211}At izotópot szelektíven a beteg sejtek közelébe kell bejuttatni.

Az asztácium orvos-biológiai felhasználására közvetlenül felfedezése [5] után is történtek kísérletek [6]. A probléma napjainkban ismét az érdeklődés középpontjába került. A 2. táblázat az ^{211}At készítmények *in vivo* alkalmazásának néhány példáját mutatja. Állatokkal végzett anyagcsere vizsgálatok alapján megállapítást nyert, hogy az asztácium a jódhoz hasonlóan a pajzsmirigyben halmozódik fel [6—8]. Páviánokon végzett májátültetésnél ^{211}At-limfocitákkal kezelt állatok esetében a szervkivetés háromszor olyan hosszú idő után következett be, mint a nem kezelt csoportnál [9]. Az

2. táblázat

^{211}At-készítmények biológiai alkalmazása

^{211}At készítmény	In vivo vizsgálatok			Laboratórium
	célja	szerv	állat	
$^{211}At^-$	anyagcsere vizsgálat	pajzsmirigy	t. malac egér patkány	1941. Berkeley, USA [6] 1956. Brookhaven, USA [7] 1956. Berkeley, USA [8]
^{211}At-limfociták	idegen antigén destrukció	máj-átültetés	pávián	1973. Pretoria, Dél-Afrika [9]
^{211}At-U ^{211}At-UdR	tumor-terápia	lábszár	egér	1977. KFA-Jülich, NSZK [10]
^{211}At-TE-kolloid	tumor-terápia	hasüreg	egér	1981. Harvard, USA [11]

állatokkal végzett tumor terápiás kísérletek eredményei is bíztatóak. ^{211}At-uracillal és ^{211}At-dezoxi-uridinnel kezelt egereknél a ^{211}At aktivitás jelentős része a daganatos sejtekben halmozódik fel, háromszor nagyobb mértékben, mint a radio-jóddal jelzett analóg vegyületek esetén [10]. Hasüreg rákos egereket Te-kolloidra felvitt ^{211}At izotóppal kezelve 100%-os túlélést értek el [11].

Az asztácium kémiája mindössze pár évtizedes múltra tekint vissza. A 3. táblázatban az eddig előállított szervetlen és szerves asztácium vegyületek főbb típusait foglaltuk össze. Az At^+ és At^{3+} vegyértékformák létezése körüli vita még napjainkban sem tekinthető lezártnak [12]. A szerves asztácium vegyületekkel kapcsolatos kutatások kezdetén, az elemnek fémes jelleget tulajdonítva, elsősorban fémorganikus vegyületeit vizsgálták [13, 14]. Az utolsó 10—15 évben számos egyszerű és bonyolult szerves asztácium vegyületet sikerült előállítani és megbízhatóan azonosítani, amelyek C-At kötést tartalmaznak (összefoglalásként lásd [15]).

3. táblázat

Az asztácium kémiai formáinak főbb típusai

Szervetlen At-formák

$At^-, At^0, At^+, At^{3+}, At^{5+}, At^{7+}$
$AtO_2^-, AtO_3^-, AtO_4^-, AtX_2^-$
X = Cl, Br, I

Szerves At-vegyületek

1. Fémorganikus:
   - $ArAtCl_2$, Ar_2AtCl — Ar = fenil, p-tolil
   - $At(C_5H_5N)_2X$ — $X = ClO_4$, NO_3

2. C-At kötés:
   - RAt — R = alifás csoport
   - ArAt — Ar = egyszerű és összetett aromás csoport

Mivel az általánosan használt hosszabb életű izotópok előállításához nagy teljesítményű nukleáris berendezések szükségesek, ilyen jellegű kutatások csak néhány atommag kutató központban fejlődtek ki, ahol ezek a berendezések rendelkezésre állnak. Az egyik ilyen központ a dubnai Egyesített Atomkutató Intézet (EAI). Itt a szocialista országok részvételével egy nemzetközi kutató kollektíva hosszú évek óta folytat vizsgálatokat az asztácium kémiája terén. A szervetlen formák tanulmányozásában a 60-as évek végén, 70-es évek elején magyar kutatók is részt vettek: CSATÓNÉ DR. NAGY ÁGNES (KFKI) és DR. KROÓ ERIK (KKKI). Az asztácium szerves kémiájával kapcsolatos vizsgálatokba a 70-es évek első felében kapcsolódtunk be az EAI munkatársainak felkérésére. Ebben az időszakban kezdték el ui. tanulmányozni a ^{211}Rn-ból elektron befogással képződő ^{211}At atomok nagy energiájú reakcióit szerves közegekben. Laboratóriumunkban ekkor már tekintélyes tapasztalat gyűlt össze a nagy energiájú („forró") halogének szerveskémiai reakcióival, valamint a szerves halogén-vegyületek analitikájával kapcsolatban. Az együttműködés később kiszélesedett, magába foglalva a termikus asztácium atomok egyszerű aromás vegyületekkel lezajló reakcióinak vizsgálatát, az aromás asztácium vegyületek előállítását és alapvető fizikai-kémiai tulajdonságainak meghatározását.

A kiterjedt vizsgálatok kettős célt szolgáltak. Egyfelől választ kerestünk arra a kérdésre, hogy a csoporttársainál jóval pozitívabb jellegű asztácium szerves rendszerekben halogénként viselkedik-e? Másrészt az egyszerű aromás asztácium vegyületek előállítása jelenti az első lépést az orvos-biológiai alkalmazás szempontjából fontos asztáciummal jelzett biomolekulák szintéziséhez.

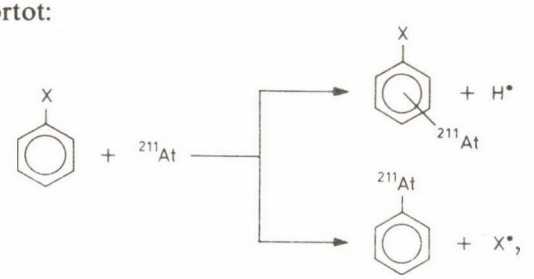
Az asztáciummal kapcsolatos munka jellegzetessége, hogy a vizsgálatokat mintegy 10^{-13}—10^{-17} mól anyagmennyiségekkel kell elvégezni. A kísérletek során, tehát, csak a radioaktivitás mérésen alapuló módszerek alkalmazhatók. A termékek elválasztására és mennyiségi meghatározására extrakciós eljárásokat, megoszláson alapuló gázkromatográfiát és nagy nyomású folyadék kromatográfiát használtuk. Ezek a módszerek ui. alkalmasak a nyomnyi és a makro mennyiségben jelenlevő anyagok egymás melletti meghatározására.

Aromás asztácium vegyületek előállítása

A vegyületek többségét elsőként kellett előállítani és azonosítani. E mellett az asztácium sajátságait is figyelembe véve (hordozómentes izotóp rövid felezési idővel), csak egyszerű, kis anyagmennyiségekkel és rövid idő alatt kivitelezhető előállítási módszerek jöhettek számításba. Ezért a megbízható eredmények érdekében igyekeztünk többféle szintézisutat alkalmazni egyazon vegyület előállítására, továbbá azonos reakcióval más-más kiindulási anyagból azonos végtermékhez eljutni. Az egyes At-vegyületek azonosítására az analóg halogén-származékok felhasználásával a szekvenciális kromatográfiás analízist alkalmaztuk.

Az a tény, hogy asztáciumhoz csak magátalakulások eredményeként juthatunk, kínálja a lehetőséget, hogy az ily módon keletkezett „visszalökött" atom kölcsönhatásait közvetlen szintézisre használjuk fel. A magátalakulás során képződő atomok ui. általában energia többlettel rendelkeznek és reakciókészségük a termikus atomokénál nagyobb.

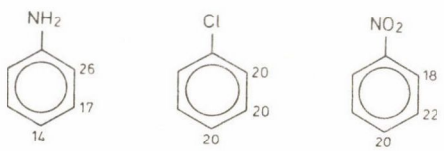
Így pl. ha ^{211}Rn-t aromás vegyületek jelenlétében hagyjuk elbomlani, az elektron befogás révén képződő nagy energiájú ^{211}At* atomok versengő reakcióban helyettesítik az aromás gyűrű hidrogénjét és (szubsztituált benzolszármazékok esetén) nehéz atomot vagy csoportot:



ahol X = H, F, Cl, Br, I, NH_2, NO_2.

Vizsgálatokat végeztünk annak megállapítására, hogy a közeg halmazállapota, összetétele és az aromás magban levő funkciós csoportok jellege hogyan befolyásolja az egyes reakcióutak valószínűségét [16, 17].

Megállapítottuk, hogy az ^{211}At nagy energiájú hidrogén helyettesítésének hozama* folyékony halmazállapotú rendszerekben a legmagasabb: benzolban 23%, míg halogén-benzolok sorában a fluor-benzoltól a jód-benzolig csökkenő tendenciát mutat. Monoszubsztituált benzol-származékokban a helyettesítés során képződő At-vegyületek izomer megoszlása, a kísérleti körülményektől és a szubsztituens minőségétől függetlenül, közel statisztikus. Példaként a 2. ábra az elektronküldő NH_2, az ambioelektronikus Cl és az elektronszívó NO_2 szubsztituens esetén folyékony halmazállapotú rendszerekben észlelt hidrogén helyettesítés izomer eloszlását mutatja.



2. ábra. A nagy energiájú At→H helyettesítés izomer eloszlása

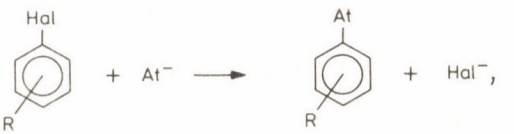
* Hozam alatt a továbbiakban mindig a radiokémiai hozamot értjük, vagyis a szóban forgó termék aktivitásának arányát az összes ^{211}At aktivitásához, %-ban kifejezve.

Tehát az aromás gyűrűben levő különböző jellegű szubsztituensek irányító hatása nem érvényesül észrevehető mértékben. Ez egyébként a többi nagy energiájú halogén aromás hidrogén helyettesítésének is jellemző vonása [18, 19].

Halogén-benzolokban a nagy energiájú ^{211}At halogén helyettesítési hozamában a hidrogén szubsztitúcióval ellentétes tendencia tapasztalható: értéke fluor-benzoltól a jód-benzolig növekszik. A többi forró halogénatomra is jellemző módon ez a hozam fordítva arányos a helyettesített halogén kötési energiájával [19]. Szubsztituált benzolokban a nehéz atom, illetve csoport helyettesítés sokkal nagyobb valószínűséggel megy végbe, mint a hidrogéné.

At^- → halogén kicserélődési reakciók

A halogén-benzolok, valamint a szubsztituált halogén-benzolok és a termikus energiájú asztatid ionok (At^-) között lezajló halogén kicserélődési reakciók ugyancsak alkalmasnak bizonyultak aromás asztácium vegyületek előállítására:



ahol Hal = Cl, Br, I
· R = H, F, Cl, Br, I, NH_2, NO_2, CH_3, CF_3. (2)

Heterogén közegben a (2) reakciót először alifás asztácium vegyületek előállítására használták fel a dubnai EAI-ban [20]. A módszer alkalmasnak bizonyult aromás származékok szintézisére is [21]. Kísérleti megvalósításához az üveg ampullában levő, At^--t tartalmazó, gyengén lugos oldatot szárazra pároljuk és az aromás bróm-, ill. jódvegyület hozzáadása után az ampullát leforrasztjuk és melegítjük. 150—200 °C-on a megfelelő asztácium vegyület 50—60%-os hozammal keletkezik.

Alifás aminok jelenlétében lehetőség nyílik az At^- → Hal kicserélődés tanulmányozására homogén közegben [22—24]. Ilyen körülmények között az aromás magban levő bróm- és jód-szubsztituensek mellett a klór is kicserélhető asztáciumra. A vizsgált aminok közül a prim-butil-amin bizonyult a leghatásosabbnak. Kis mennyiségének jelenlétében 200 °C-on való melegítés után a keletkező asztát-benzol hozama klór-benzolból 73%, bróm-benzolból 85%, jód-benzolból pedig 99%. A reakciókinetikai vizsgálatok azt mutatták, hogy az At^- → Hal kicserélődési reakció aktiválási energiája mindhárom halogén-benzol esetében azonos: 17kJ/mól. Ez egyben azt bizonyítja, hogy az alifás aminok és a halogénbenzolok részvételével első lépésként azonos szerkezetű közbenső termék (feltehetően fenil-ammónium kation) képződik. Az asztatid ion csak a következő reakciólépésben, a közbenső termék elbomlása során,

épül be az aromás gyűrűbe [22]. A bruttó folyamat hozama gyakorlatilag nem függ a kiindulási vegyület szubsztituensének jellegétől [24].

A homogén közegben lezajló $At^- \rightarrow$ Hal kicserélődési reakciók egyszerű kivitelezésük és magas termékhozamuk miatt, kiválóan alkalmasak egyszerű aromás asztácium vegyületek szintézisére.

Elektrofil szubsztitúció

A halogének egyik jellemző reakciója, az aromás elektrofil szubsztitúció, asztáciummal is végbemegy a következő bruttó folyamat szerint:

ahol X = H, F, Cl, Br, I (3)

Tömény ecetsav és dikrómsav oxidálószer jelenlétében az asztatid ion asztácium(1)kationná oxidálódik. A szolvatált At(1)-kation részvételével homogén közegben lezajló hidrogén helyettesítés hozama benzolból 40—50%; halogén-benzolokból — a halogének dezaktiváló hatása miatt — alig 1% [25].

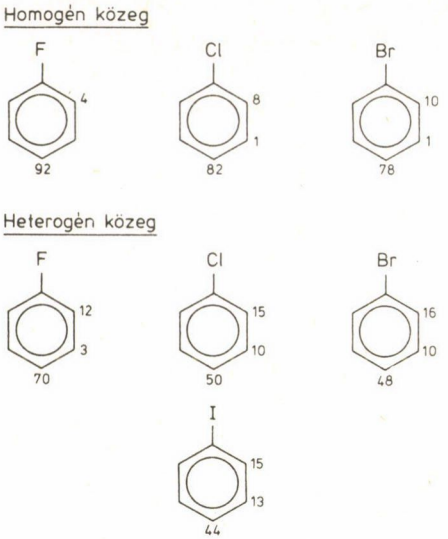
Redukáló szert nem tartalmazó vizes közegben az asztácium feltehetően hipo-asztáciumossav — HOAt-formában stabilizálódik. Ásványi savak (H_2SO_4, $HClO_3$) jelenlétében, a többi halogénnel analóg módon, protonált hipo-asztáciumossav képződik:

$$HOAt + H_3O^+ \rightleftharpoons (H_2OAt)^+ + H_2O \quad (4)$$

Ez utóbbi a szolvatált At(1)-kationnál erélyesebb elektrofil ágens. Részvételével a heterogén közegben 140—190 °C közötti hőmérsékleten lezajló elektrofil szubsztitúciós reakciók nagyobb hozammal mennek végbe, mint az ecetsavas homogén közegben [26].

A 3. ábra az asztácium elektrofil szubsztitúciója során a halogén-benzolokból képződő halogén-asztát-benzolok izomer eloszlását szemlélteti. Látható, hogy ez esetben érvényesülnek a klasszikus irányítási szabályok. A halogének orto- és para-irányító hatása ecetsavas homogén közegben nagyobb mérvű, mint ásványi savak jelenlétében. A szolvatált At(1)-kation ui. kevésbé reakcióképes és ezért szelektívebb, mint a protonált hipo-asztáciumossav. Hasonló szelektivitásbeli különbséget tapasztaltak pl. a bróm aromás elektrofil szubsztitúciója esetében is [27].

* * *



3. ábra. Az asztácium elektrofil szubsztitúciójának izomer eloszlása

Következésképpen az általunk vizsgált három — többi halogénre is jellemző — reakciótípus mindegyike alkalmas egyszerű aromás asztácium vegyületek előállítására. E folyamatokban az asztácium a többi halogénhez hasonló módon viselkedik.

Fizikai-kémiai tulajdonságok

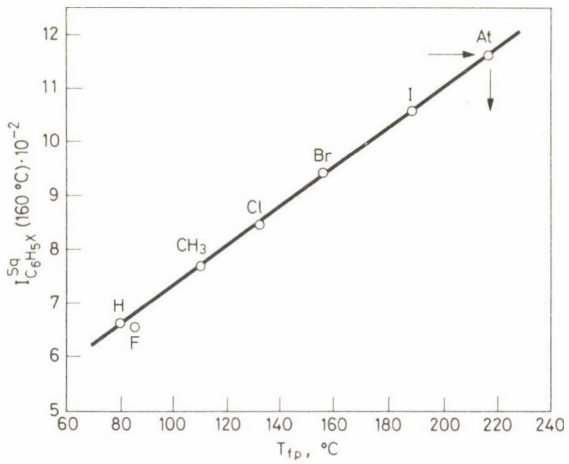
Nyomnyi anyagmennyiségek fizikai-kémiai tulajdonságainak meghatározására a hagyományos módszerek a legtöbb esetben nem alkalmasak. Ezzel magyarázható, hogy a szerves asztácium vegyületeknek csak igen kevés tulajdonságát sikerült eddig pontosan meghatározni. Az adatok többsége az analóg halogénvegyületek sajátságaiból való extrapolálással nyerhető. Újabban azonban, egyes paraméterek közvetlen mérésére is mód nyílt.

Egyszerű aromás asztácium vegyületek néhány fizikai-kémiai tulajdonságának meghatározására a megoszlásos gázkromatográfiát használtuk fel. A gázkromatográfiás viselkedés ugyanis tükrözi a szorbens és szorbátum molekulái közötti kölcsönhatásokat. Ily módon a retenciós adatok alapján meghatározhatók olyan anyagi sajátságok, amelyek e kölcsönhatásokra visszavezethetők, mint pl. a forráspont, párolgáshő, mólrefrakció vagy a mólpolarizáció. A meghatározásokat az analóg halogén-vegyületek és a megfelelő asztácium vegyület Kováts-féle retenciós indexeinek (I_x)* [28] mérése útján, extrapolációval végeztük. A különböző polaritású állófáziso-

* Ez idő szerint a Kovács-féle retenciós index (definícióját lásd [28]) látszik a kísérleti körülmények ingadozásától leginkább független összehasonlító gázkromatográfiás adatnak.

kon mért I_x-értékek összevetésével megbízhatóbb adatokat nyerhetünk, mint egyszerűen a retenciós idők összehasonlításával [29—31]. A 4. ábra példaként a halogénbenzolok Squalan apoláris fázison meghatározott retenciós indexe és forráspontja közötti lineáris összefüggést szemlélteti. Az At-vegyületek forráspont értékeit a 4. táblázatban foglaltuk össze.

Halogén-benzolok és szubsztituált halogén-benzolok apoláris állófázisokon mért gázkromatográfiás adatainak összehasonlítása során lineáris összefüggést



4. ábra. Benzolszármazékok Squalan álló fázison mért retenciós indexei (I^{Sq}_{ArX}) és forráspontjai (T_{fp}) közötti összefüggés

4. táblázat

Aromás At-vegyületek fizikai-kémiai állandói

Vegyület		T_{fp}, °C	ΔH_v, kJ/mól	R_{C-At}, cm^3/mól	μ_{C-At}, D
C_6H_5At		216	42,91	20,17	1,53
$AtC_6H_4CH_3$	o	237	46,40	–	–
	m	237	46,65	20,08	–
	p	236	46,81	–	1,51
AtC_6H_4F	o	213	44,63	–	–
	m	206	43,19	20,49	–
	p	209	42,60	–	–
AtC_6H_4Cl	o	258	50,78	–	–
	m	255	49,12	20,35	–
	p	253	47,61	–	–
$AtC_6H_4NO_2$	o	303	–	–	–
	m	297	–	–	–
	p	303	–	–	–
			Átlag	20,27	1,52

találtunk [32] a retenciós index növekmény (δI_X) és a megfelelő halogén diszperziós tényezője (d_X) között, mint ezt az 5. ábra mutatja. δI_X a retenciós index megváltozását jelenti annak hatására, ha a benzolgyűrűben egy hidrogént halogénnel (X) helyettesítünk:

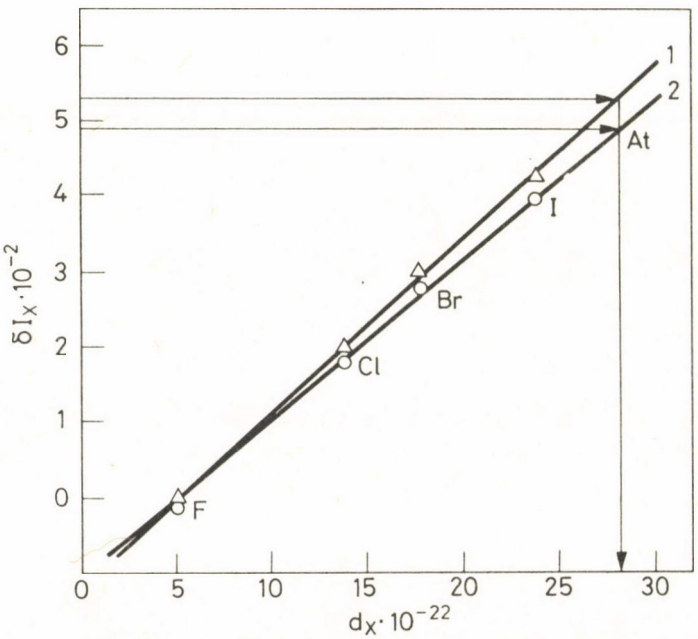
$$\delta I_X = I_{ArX} - I_{ArH} \tag{5}$$

A diszperziós tényező pedig kiszámítható a diszperziós energia összefüggése alapján [33], amelyet az oldott anyag és az oldószer funkciós csoportjai közötti kölcsönhatások határozzák meg:

$$\delta U_d \simeq A_d \frac{\alpha_X}{(r_0 + r_X)^3} = A_d d_X , \tag{6}$$

ahol δU_d a diszperziós energia növekmény, α_X az X polarizálhatósága, r_0 az oldószer (esetünkben az állófázis) funkciós csoportjának, r_X az X halogén Van der Waals sugara, A_d konstans.

A δI_X és a d_X közötti lineáris kapcsolatból (5. ábra) az utóbbi mennyiség értékeit asztáciumra is meghatározhatjuk, és így a (6) összefüggés alapján az α_{At}-t kiszámíthat-



5. ábra. A halogén-benzolok retenciós index növekménye (δI_X) és a megfelelő halogének diszperziós tényezője (d_X) közötti összefüggés. 1 — Apiezon, 2 — Squalan

juk. Az α_{At} ismeretében a C-At kötés refrakciója (R_{C-At}), az R és az α között fennálló közismert egyenlet felhasználásával számítható:

$$R = \frac{4\pi N}{3}\alpha, \tag{7}$$

ahol N az Avogadro szám.

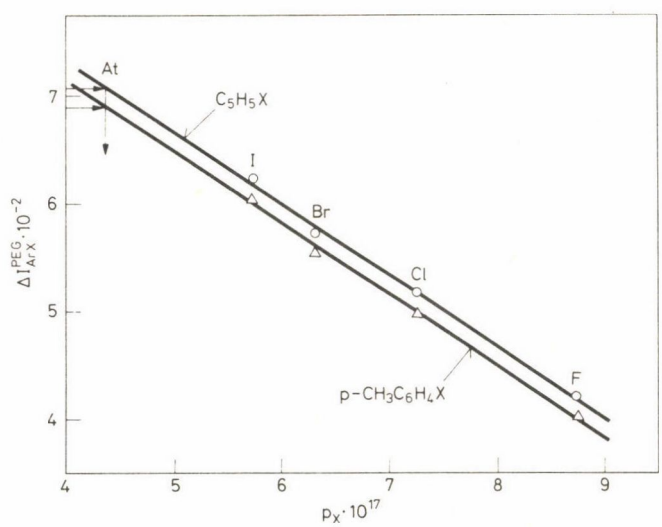
A kötési refrakció így meghatározott értékei a 4. táblázatban láthatók.

Poláris és apoláris álló fázisokon mért retenciós indexek különbsége alapján az előzőekhez hasonló módon meghatározható az aromás asztácium vegyületek dipólusmomentuma. E célból a poláris Polietilén-glikol (PEG) és az apoláris Squalan (Sq) állófázison mért retenciós index különbségeket ($\Delta I^{PEG}_{ArX} = I^{PEG}_{ArX} - I^{Sq}_{ArX}$) a halogének polaritás tényezőihez (p_x) viszonyítottuk. Ez utóbbi mennyiség az orientációs kölcsönhatási energia egyenlete alapján [33] a következőképpen függ össze a dipólusmomentummal:

$$\delta U_{or} \simeq A_{or} \frac{\mu_X^2}{T_c(r_o + r_X)^3} A_{or} p_X, \tag{8}$$

ahol δU_{or} az orientációs energianövekmény, μ_X a C—X kötés dipólusmomentuma, T_c az oszlop abszolút hőmérséklete, r_o az oldószer (esetünkben az állófázis) funkciós csoportjának, r_X az X halogén Van der Waals sugara, A_{or} konstans.

A 6. ábra mutatja a p_X és a ΔI^{PEG}_{ArX} közötti összefüggést a halogén-benzolok és a p-halogén-toluolok sorozatára. A (8) egyenlet segítségével meghatározott μ_{C-At} értékeit a 4. táblázatban foglaltuk össze.



6. ábra. Halogén-benzolok és p-halogén-toluolok poláris és apoláris álló fázisokon mért retenciós indexeinek különbsége (ΔI^{PEG}_{ArX}) és a megfelelő halogén polaritás tényezői (p_X) közötti összefüggés

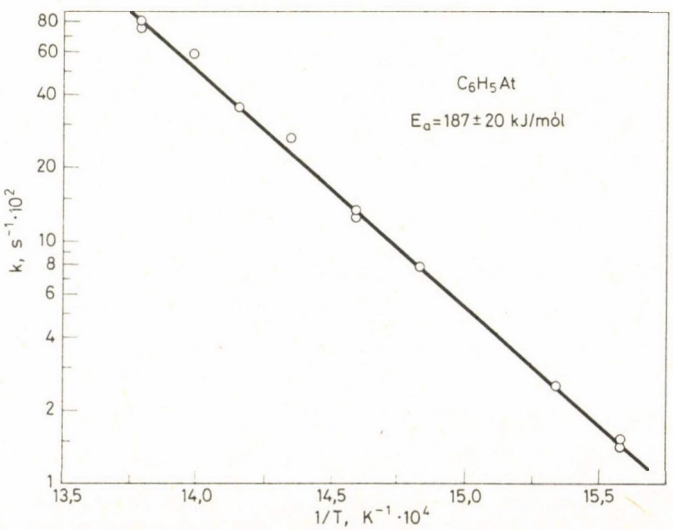
A szerves asztácium vegyületek tulajdonságainak közvetlen meghatározására alig van példa. Így két holland csoport néhány savas és bázikus jellegű asztáciumvegyület disszociációs állandóit határozta meg e vegyületek szerves és különböző pH-jú vizes közeg közötti megoszlás alapján [34, 35].

Ezért fontos az a tény, hogy néhány aromás At-vegyület párolgáshőjét (ΔH_v) a gázkromatográfiás adatokból extrapoláció nélkül közvetlen módon is meghatároztuk. Ehhez az abszolút retenciós térfogatukat (V_g) mértük különböző, de a szóban forgó vegyületek forráspontjához közeleső, oszlophőmérsékleteken (T_c) és a számítást a következő összefüggés [36] alapján végeztük:

$$\ln V_g = \frac{\Delta H_s}{RT_c} + K, \tag{9}$$

ahol ΔH_s az oldáshő, amely apoláris oldószerek esetében közel egyenlő a párolgáshővel (ΔH_v), R a gázállandó, K konstans. Az így nyert ΔH_v-értékek nem tértek el észrevehetően az extrapolációs módszerrel nyert adatoktól. A 4. táblázatban a kétféle mérés átlagértékeit tüntettük fel.

Még jelentősebb eredménynek tekinthető, hogy dubnai csoportunknak sikerült a C—At kötés disszociációs energiáját asztát-benzolban, valamint n- és izo-propil-asztatidban közvetlen úton is megállapítani a pirolitikus bomlás kinetikájának mérése alapján [37]. Ehhez az általánosan ismert toluol hordozógáz technikának [38, 39] némileg módosított változatát alkalmaztuk. A pirolitikus kemenceként használt Pyrex-csövet közvetlenül a gázkromatográfhoz kapcsoltuk. A szóban forgó vegyületekben meghatároztuk a C—At kötés gázfázisú termikus disszociációja sebességi állandójának hőmérséklet függését (lásd 7. ábra) és ebből a monomolekulás bomlás



7. ábra. Az asztát-benzol termikus bomlásának Arrhenius-görbéje

aktiválási energiáját. Ez utóbbi a C—At kötés energiájával azonosnak vehető, ugyanis a (10) megfordítható folyamatban a gyök rekombináció gyakorlatilag nem igényel aktiválási energiát [40].

$$RAt \rightleftarrows R^{\cdot} + At^{\cdot}, \qquad (10)$$

ahol $R = C_6H_5$, $n\text{-}C_3H_7$, $izo\text{-}C_3H_7$.

A C—At kötés disszociációs energia értékeket az 5. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a kísérletileg meghatározott értékek jó egyezést mutatnak a korábban extrapolációs módszerekkel számított adatokkal.

5. táblázat

A C—At kötés energiája néhány szerves asztácium vegyületben

Vegyület	D_{C-At} (kJ/mól)	
	számított [41]	mért [37]
$n\text{-}C_3H_7At$	163	162 ± 10
$izo\text{-}C_3H_7At$	159	152 ± 10
C_6H_5At	205	187 ± 20

* * *

Eredményeink alapján összefoglalásképpen megállapíthatjuk, hogy az asztácium nagy energiájú és termikus reakcióinak sajátosságai, a benzol asztáciumszármazékainak tulajdonságai egyaránt azt a feltevést támasztják alá, hogy szerves rendszerekben az asztácium halogénként viselkedik.

A szerves asztácium-vegyületekkel kapcsolatos kutatások a dubnai EAI-ban közreműködésünkkel továbbra is folytatódnak. Terveink szerint a jövőben a fundamentális kutatások mellett szeretnénk az asztáciummal jelzett biomolekulák előállításával és tulajdonságaik vizsgálatával is foglalkozni.

IRODALOM

1. Corson, D. R., MacKenzie. K. R, Serge, E.: Nature, *159*, 24 (1947)
2. Hyde, E. K., Ghiorso, A.: Phys. Rev., *90*, 267 (1953)
3. Asimov, I.: J. Chem. Educ., *30*, 616 (1953)
4. Jardine, L. J.: Phys. Rev., *C11*, 1358 (1975)
5. Corson, D. R., MacKenzie, K. R., Serge, E.: Phys. Rev., *57*, 1087 (1940); Phys. Rev., *58*, 672 (1940)
6. Hamilton, J. G., Soley, M. H.: J. Appl. Phys., *12*, 314 (1941)
7. Shellabarger, D. J.: US AECD, BNL-406 (1956)
8. Hamilton, J. G., Durbin, P. W., Asling, C. W., Johnston, M. E.: Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Automic Energy, Geneva, 1956, Vol. *10*, p. 176
9. Neirinckx, R. D., Myburgh, J. A., Smit, J. A.: Proc. Symp. Developm. Radiopharm. Labelled Comp., IAEA, Vienna, 1973, Vol. II, p. 171
10. Rössler, K., Meyer, G. -J., Stöcklin, G.: J. Labelled Comp. Radiopharm., *13*, 271 (1977)

11. Bloomer, W. D., McLaughlin, W. H., Neirinckx, R. D., Adelstein, S. J., Gordon, P. R., Ruth, T. J., Wolf, A. P.: Science, *212*, 340 (1981)
12. Visser, G. W. M.: Some Aspects of the Organic, Biological and Inorganic Chemistry of Astatine, Thesis, NIKHEF-Amsterdam, 1982.
13. Nefedov, V. D., Norseyev, Yu. V., Savlevich, H., Sinotova, E. N., Toropova, M. A., Khalkin, V. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, *144*, 806 (1962)
14. Norseyev, Yu. V., Khalkin, V. A.: Chem. Zvesti, *21*, 602 (1967)
15. Berei, K., Vasáros, L.: in The Chemistry of Functional Groups, Suppl: D., (Ed. Patai, S., Rappoport, Z.), Wiley and Sons, New York 1983, p. 405
16. Vasáros, L., Norseyev, Yu. V., Meyer, G. -J., Berei, K., Khalkin, V. A.: Radiochim. Acta, *26*, 171 (1979)
17. Vasáros, L., Norseyev, Yu. V., Berei, K., Khalkin, V. A.: Radiochim. Acta, *31*, 75 (1982)
18. Berei, K., Stöcklin, G.: Radiochim. Acta, 15, 39 (1971)
19. Berei, K., Vasáros, L.: Radiochim. Acta, *21*, 75 (1974)
20. Kolachkovsky, A., Norseyev, Yu. V.: JINR P6-6923, Dubna, USSR, 1969
21. Vasáros, L., Berei, K., Norseyev, Yu. V., Khalkin, V. A.: Radiochem. Radioanal. Letters, *27*, 329 (1976)
22. Vasáros, L., Norseyev, Yu. V., Nhan, D. D., Khalkin, V. A.: Radiochem. Radioanal. Letters, *47*, 313 (1981)
23. Vasáros, L., Norseyev, Yu. V., Nhan, D. D., Khalkin, V. A.: Radiochim. Radioanal. Letters, *47*, 403 (1981)
24. Vasáros, L., Norseyev, Yu. V., Nhan, D. D., Khalkin, V. A.: Radiochem. Radional. Letters, *50*, 275 (1982)
25. Vasáros, L. Norseyev, Yu. V., Khalkin, V. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, *266*, 120 (1982)
26. Vasáros, L., Norseyev, Yu. V., Nhan, D. D., Khalkin, V. A.: Radiochem. Radioanal. Letters, *54*, 239 (1982)
27. Szántai Cs.: Elméleti Szerves Kémia, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1975, 194. old.
28. Kováts, E.: Helv. Chim. Acta, *41*, 1915 (1958); Wehrli, A., Kováts, E.: Helv. Chim. Acta, *42*, 2709 (1959); Kováts, E. in Advances in Chromatography, Marcel Dekker, New York, 1965, Vol. 1, 229. old.
29. Samson, G., Aten, Jr., A. H. W.: Radiochim. Acta, *12*, 55 (1969)
30. Gesheva, M., Kolachkovsky, A., Norseyev, Yu. V.: J. Chromatog., *60*, 414 (1971)
31. Kolachkovsky, A., Norseyev, Yu. V.: J. Chromatog., *84*, 175 (1973)
32. Vasáros, L., Norseyev, Yu. V., Khalkin. V. A.: JINR P12-81-511, Dubna, USSR, 1981
33. Volkenstein, N. V.: Stroyeniye i fizicheskiye svoistva molekul, AN SSSR, Moszkva, 1955, 129. old.
34. Samson, G., Alten, Jr., A. H. W.: Radiochim. Acta, *9*, 53 (1968)
35. Visser, G. V. M., Diemer, E. L., Kaspersen, F. M.: Rec. Trav. Chim., *99*, 93 (1980); J. Labelled Comp. Radiopharm., *17*, 657 (1980)
36. Condor, J. R. in Progress in Gas Chromatography (Ed. Purnell, J. H.), Wiley and Sons, New York, 1968, Vol. 6, p. 209
37. Vasáros, L., Norseyev, Yu. V., Khalkin, V. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, *263*, 119 (1982)
38. Cottrell, T. L.: The Strength of Chemical Bonds, Butterworth, London, 1959, p. 59
39. Szwarc, M.: Proc. Royal, Soc., *A207*, 5 (1951)
40. Kondratyev, V. N.: Konstanti skorosti gazofaznih reakcij, Nauka, Moszkva, 1970
41. Vasáros, L. Berei, K., Norseyev, Yu. V., Khalkin, V. A.: Magy. Kém. Foly., *80*, 487 (1974)

A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA ÉS A SZERVES KÉMIAI BIZOTTSÁG FELOLVASÓ ÜLÉSE NÉHAI GERECS ÁRPÁD, MÜLLER SÁNDOR ÉS VARGHA LÁSZLÓ EMLÉKÉRE, SZÜLETÉSÜK 80. ÉVFORDULÓJA ALKALMÁBÓL 1983. DECEMBER 7.

EMLÉKEZÉS GERECS ÁRPÁDRA (1903—1982)

Ebben az évben lenne 80 éves GERECS ÁRPÁD akadémikus, az Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Technológiai Tanszékének egykori tanszékvezető egyetemi tanára. Azok emlékezetében, akik személyesen ismerték, ma is élénken él nemrég (1982. január 27-én) bekövetkezett, váratlan halála előtti napokban is még korát meghazudtoló fiatalos alakja, mozgékonysága, szellemi frissesége és munkabírása.

Nagy megtiszteltetés számomra, hogy mint egykori tanítványa és munkatársa ez alkalommal és ezen a helyen eredményekben gazdag életútjáról és a Vele kapcsolatos emlékekről beszélhetek.

1903-ban Zsámbékon született. Jóllehet a tanulás, majd a hivatás gyakorlása távolabbra szólították, a családi házat, a szülőfalut és annak szép vidékét még idős korában is rendszeresen felkereste és mindig otthonának tekintette.

Középiskolái tanulmányait az Esztergomi Benedekrendi Főgimnáziumban végezte, ahonnan jól alapozott humán és természettudományos műveltséget és a művészetek szeretetét vitte magával.

Érettségi után a budapesti Műegyetem (akkori nevén Kir. József Műegyetem) Vegyészmérnöki Osztályának lett hallgatója és ott 1927-ben vegyészmérnöki oklevelet szerzett. Az egyetemen neves tanárai voltak és fejlődésére nagy hatást gyakoroltak például ZEMPLÉN GÉZA (szerves kémia), 'SIGMOND ELEK (mezőgazdasági kémia) és az akkor fiatal VARGA JÓZSEF (kémiai technológia) professzorok.

Gerecs Árpád működése a Zemplén-iskolában (1926—1938)

GERECS ÁRPÁD szakmai pályafutása a híres Zemplén-iskolában kezdődött és arra ennek az iskolának a kutatási hagyományai és kemény munkastílusa maradandó hatással voltak. Negyedéves vegyészmérnök-hallgatóként 1926-ban került az akkor Szerves Chemiai Intézetnek nevezett tanszékre és rekordnak számító 12 évet töltött ott mint ZEMPLÉN professzor tanársegédje. Ez idő alatt nemcsak kiváló témavezetője volt ZEMPLÉN professzor úr személyében, de olyan kitűnő kollégái is, mint például KISS DÉNES, CSÜRÖS ZOLTÁN, MÜLLER SÁNDOR, BRUCKNER ZOLTÁN, TETTAMANTI KÁROLY és BOGNÁR REZSŐ.

1930-ban műszaki doktorátust szerzett. Értekezésében a Barbados szigetéről származó aloé-ból izolált aloinnal — az ún. barbaloinnal — foglalkozott, amelyet a hidroxi-antrakinon-glikozid típusú, biológiailag aktív keserűanyagok közé soroltak. Doktori szigorlati tárgyai a szerves kémia (főtárgy), a kémiai technológia és a mezőgazdasági kémiai technológia voltak, amelyek egyébként már kezdeti tudományterületi érdeklődési körét is jól körülhatárolták.

A fiatal GERECS ÁRPÁD képességeiről és teljesítményéről ZEMPLÉN professzor úrnak igen jó véleménye volt. Erre vonatkozólag hadd idézzem magát ZEMPLÉN professzor urat, aki az akkor 27 éves tanársegédje részére 1930. október 7-én kiállított „Működési bizonyítvány"-ban a következőket írta:

„Alulírott igazolom, hogy dr. GERECS ÁRPÁD okleveles vegyészmérnök úr a vezetésem alatt álló kir. József Műegyetem szerves chemiai intézetében 1926. július óta működik, mégpedig 1928. márciusig mint magán tanársegéd, azóta mint kinevezett tanársegéd és részt vett a tanszéken folyó legkülönfélébb tudományos és gyakorlati kutatómunkákban.

Minden munkája elvégzésében GERECS ÁRPÁD kitartó, jó megfigyelőképességű, leleményes és rendkívül ügyes munkatársamnak bizonyult, miért is vele dolgoztam ki legnehezebb problémáimat. Ha még hozzáteszem, hogy mint ember is a laboratóriumban sok szimpátiára talált, nyugodt lélekkel ajánlhatom őt, mint a chemia minden ágában járatos szakembert az illetékes körök legmelegebb figyelmébe". Aláírás: ZEMPLÉN GÉZA.

A professzor úr más alkalmakkor is a fentiekkel teljes összhangban álló jellemzést adott munkatársáról. Például: „... megismertem nagy elméleti

képzettségét, kiváló megfigyelőképességét és ügyességét a kísérletezésben" (1928); „Kiváló szakképzettségével és szokatlan kísérleti ügyességével legteljesebb elismerésemet érdemelte ki" (1938). Nem érdektelen hangsúlyozni, hogy az akkor már nemzetközi tekintélynek örvendő tudós az elméleti felkészültség mellett milyen nagy jelentőséget tulajdonított a gyakorlati képességeknek. GERECS ÁRPÁD kétségtelenül kezdettől mindvégig kiváló volt mind a két területen és hozzátehetjük, hogy feladatait mindig fegyelmezett rendszerességgel látta el.

Visszatérve a „Működési bizonyítvány" szavaira, lássuk hát, melyek voltak azok a „legnehezebb problémák", amelyeket ZEMPLÉN professzor úr GERECS ÁRPÁD tanársegéddel dolgozott ki? A sokféle „tudományos és gyakorlati" kutatási téma közül, amelyek művelésében a Szerves Chemiai Intézetben töltött évek során részt vett és teljesítményét ZEMPLÉN professzor úr azzal honorálta, hogy a tudományos közleményekben társszerzőként (vagy közreműködőként) az ő nevét is feltüntette, három olyan tématerületet szeretnék kiemelni, amelyek ma már a szerves kémiai tananyag részét képezik.

1. Egyik ilyen tématerület a természetes glikozidok szerkezetének vizsgálata, aminek az alábbi eredményei kerültek közlésre:

— Adatok a *szolanin* szerkezetének vizsgálatához (1928).
— Adatok a *floridzin* és a *kvercitrin* ismeretéhez (1928).
— A *barbaloin*ról (doktori értekezés 1930).
— A *rutinóz* szerkezete és szintézise (1935).
— A *robinobióz* és a *kempferol-ramnozid* szerkezete és előállítása (1935).
— A *luzitanikozid* (kavikol-rutinozid) szerkezete (1937).

A kor egyik legtekintélyesebb kémiai szakfolyóiratában — a Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft-ban — 1928-ban jelent meg az első tudományos közlemény, amelynek társszerzője (ZEMPLÉN professzor mellett) GERECS ÁRPÁD volt. A dolgozat címe: „Adatok a szolanin szerkezetéhez". A szerzők a glikozidos kötések hasítására jégecetes hidrogénbromidot alkalmazva igazolták, hogy az alkaloidok körébe sorolható aglikonhoz — a szolanidinhez — 3 monóz kapcsolódik a következő sorrendben: glükóz — galaktóz — ramnóz.

A fentiekben felsorolt publikált eredmények közül szeretném még kiemelni a rutinóz szerkezetének felderítését és szintézisét (1935). Ez a — ramnózból és glükózból álló — diszacharid természetes glikozidok cukorkomponenseként elég gyakori. Egyik legismertebb ilyen glikozid a flavonoidok körébe tartozó rutin, amelyet korábban a kerti rutából *(Ruta hortensis)* izoláltak és amelyről ez a diszacharid a nevét is kapta. Gerecs Árpád később (1945 után) a CHINOIN gyógyszergyárban találkozott újra a rutin témával, amikor is ipari eljárást dolgozott ki a P-vitamin hatású rutin izolálására hajdinából *(Fagopyrum)*.

2. Egy másik fontos tématerület a *„Zemplén-féle elszappanosítás"* néven ismert dezacilezési módszer fejlesztése volt. Ezzel kapcsolatos, 1936-ban megjelent dolgozatukban közölték, hogy szénhidrátok acetilezett származékainak dezacetilezéséhez az ekvimolárisnál jóval kevesebb nátriummetilát elegendő. Az eljárásnak ezt a

továbbfejlesztett változatát alkáliákra érzékeny cukorszármazékokra, sőt poliszacharid-acetátok heterogén fázisban végrehajtható dezacetilezésére is jól használhatónak találták.

3. A harmadik kiemelt tématerület α- és β-glikozidok új szintézismódszereinek — különösen a *Zemplén-féle higanyacetátos módszer*nek — és alkalmazási példáinak kidolgozása. 1929-ben publikálták az α-sorba tartozó biozidok előállítását szublimált $FeCl_3$ alkalmazásával, majd a higanyacetásos módszerrel kapcsolatos közlemények következtek. E módszer kidolgozásának egyes állomásait és alkalmazási példáit a Berichte-ben közölt 13 dolgozatból álló sorozat ismertette, mely a „Higanysók hatása acetohalogéncukrokra" címet viselte. E közlemények között 7 olyan van, amelyen ZEMPLÉN professzor munkatársa és szerzőtársa Gerecs Árpád volt. Ez utóbbiak témája a következő:

— α-biozidok szintézise higanyacetát jelenlétében (1929).
— α-sorba tartozó alkil-biozidok közvetlen előállítása (1930).
— Dekaacetil-1-β-metil-α- és -β-cellobiozido-6-glükóz szintézise (1931).
— Genciobióz- és cellobiozido-6-glükóz-származékok előállítása (1931).
— Tridekaacetil-1-β-metil-6-β-cellobiozido-genciobióz előállítása (1931).
— β-1-l-ramnozido-6-α-glükóz származékainak szintézise (1934).
— A β-1-l-ramnozido-6-d-galaktóz néhány származékának szintézise (1938).

A higanyacetátos módszer α- és β-glikozidok — közöttük diszacharidok és oligoszacharidok — szintézisére általánosan használhatónak bizonyult. Alapja lényegében az, hogy acetohalogéncukrokkal higanyacetát katalizátor jelenlétében glikozileznek szabad hidroxil-csoportot tartalmazó aglikonokat és a komponensek arányának változtatásával tolják el a reakciót akár α-, akár β-glikozidok képződésének irányába.

A tanszék fenntartásának és fejlesztésének anyagi fedezetét nagyrészt ipari megbízások vállalásával és teljesítésével lehetett megszerezni. ZEMPLÉN professzor úrnak közismerten igen szoros és jó kapcsolata volt a CHINOIN gyógyszergyárral és tanszékén rendszeres kísérletezés folyt a Gyár különféle készítményeinek kidolgozása, fejlesztése és felmerülő különféle kémiai problémái kapcsán. E nagyon sokrétű, gyakorlati célú kísérleti munkából — például a papaverinnel, a Rubrophennel és Salvarsan-analógokkal kapcsolatos kísérletekből — természetesen GERECS ÁRPÁD is kivette részét; ilyen módon ismerkedett a gyógyszeriparral, az ipari kutatással, fejlesztéssel.

Abban az időben természetes volt, hogy a műegyetemi tanszékek fiatal munkatársainak nagy része rövidebb-hosszabb idő után az iparban helyezkedett el és gyakorlati célokra hasznosította tudását. Így volt ez a Zemplén-tanszéken is, ahonnan a hazai szerves vegyipar — különösen a gyógyszeripar — szívesen fogadta a kutatásban jártas, jól képzett munkatársakat. Gerecs Árpád 1938 nyarán vett búcsút a tanszéktől és helyezkedett el a gyószeriparban, melynek különböző területein az 1950-es évekig dolgozott.

Gerecs Árpád munkássága a gyógyszeripar különböző területein (1938—1955)

Gyógyszeripari tevékenységét a Wander Vegyészeti Gyárban (jelenleg EGIS Gyógyszergyár) kezdte, ahol egy évig (1939 augusztusig) technológiai problémák megoldásával foglalkozott és új eljárást dolgozott ki a gyár egyik akkori termékének — a sztilbösztrolnak — szintézisére.

Ezután a CHINOIN gyógyszergyárba hívták, ahol 1950 januárjáig dolgozott és elismerést kiváltó műszaki és vezetői teljesítményeket ért el. Ami e tevékenység „látványosabb" részét illeti, a gyár más kutatóival (elsősorban FÖLDI ZOLTÁNnal és KŐNIG REZSŐvel) együtt részese volt fontos készítmények — mint például Ultraseptyl, a B_1-vitamin és a tesztoszteron — előállítására alkalmas új, független eljárások kidolgozásának. Legalább ilyen fontos volt azonban az a kevésbé látványos mindennapos mérnöki munka, mely a termelő üzemekben a műszaki színvonal tartását, a megbízható mindennapi teljesítmény elérését szolgálta. Kitűnő műszaki érzékkel és fegyelmezett munkával látta el ezt a feladatot is. Hangoztatott meggyőződése volt mindvégig, hogy a kutató vegyésznek az üzemesítésen át a napi termelésig kell tudni végigvinni javaslatait. Közismert volt, hogy az üzemben dolgozó műszakiaitól, munkásoktól elvárt teljesítményt adott esetben ő maga is személyesen bemutatta. Ezért, továbbá azért is, mert a fizikai dolgozók teljesítményét megbecsülte és mint felettesük velük emberséggel bánt, az üzemekben is tekintélynek örvendett.

Munkássága elismerésként a Részvénytársaság igazgatósága cégvezetői címmel ruházta fel (1943), majd üzemigazgatóvá nevezték ki (1944. április).

A háború végén a CHINOIN üzemeinek és felszerelésének egy része tönkrement, a termelés dezorganizálódott. A felszabadulást követően, amikor súlyos gondot jelentett a termelés újra indítása, GERECS ÁRPÁD szaktudását, tapasztalatait és tekintélyét kész folt az újjáépítés szolgálatába állítani. E munka irányítását a CHINOIN ügyvezető igazgatójaként látta el, majd az államosítás (1948. márc. 25.) után a kutatási osztály vezetője lett. A felszabadulás utáni időre estek olyan műszaki teljesítményei, mint a P-vitamin hatású rutin izolálására eljárás kidolgozása, a p-amino-szalicilsav (PAS) gyártási eljárás kidolgozása és a gyártás bevezetése, gázvízből alapanyagokként hasznosítható fenolok (elsősorban pirokatechin) kinyerésének kidolgozása és különféle technológiai problémák megoldása. Az 1940-es évek végén indultak meg a CHINOIN-ban a hazai penicillingyártás bevezetésére irányuló kísérletek is, amelyek kémiai részébe ő is bekapcsolódott.

Országos nyilvánosságú elismerés érte GERECS ÁRPÁDot 1950. márc. 15-én, amikor „A műszaki újjáépítés terén kifejtett kimagasló munkásságért" kategóriában Kossuth-díjat kapott. A kitűntetés indokolása szerint munkásságával „... a P-vitamin és B_1-vitamin, pirokatechin és a tuberculosis gyógyításánál fontos p-amino-szalicilsav hazai alapanyagokból való előállítását tette lehetővé".

Az 1950-es évek első fele GERECS ÁRPÁD számára mozgalmas változásokat, újabb feladatokat hozott. Előbb (1950. jan. 1-től) a Központi Biokémiai Ipari Kutató Laboratóriumba (KÖBIKULA) helyezték át, ahol ekkor a fő feladat a hazai

antibiotikumgyártás előkészítéséhez szükséges kísérleti munkák folytatása volt. A penicillin mellett sorra került a sztreptomicin, amelynek kísérleteit GERECS ÁRPÁD személyesen is végezte amellett, hogy fő feladata a kémiai osztály munkájának szervezése volt. Egy évvel később (1951. január) a Szerves Vegyipari Kutató Intézet igazgatójává, majd újabb egy év után (1952. júniusától) a Gyógyszeripari Kutató Intézet igazgatójává nevezték ki. Ez utóbbi megbízatást 3 évig (1955. májusig) látta el. Erre az időre esett a KÖBIKULA egyesítése az Intézettel és a hazai gyógyszeripar számára fontos több kutatási feladat sikeres befejezése, új eljárások üzemesítése. (Például Sulfaguanidin, C-vitamin, B_{12}-vitamint tartalmazó májkészítmény, Oxytetracyklin, Chloramphenicol, progeszteron, B_1-vitamin új technológiája stb.)

Az összesen mintegy 17 éves mozgalmas gyószeripari kutatói, műszaki és vezetői tevékenység számára korántsem jelentett szakítást a kutatással és az egyetemi oktatással. Sőt! Kutatói tapasztalatait eredményesen tudta alkalmazni ipari problémák megoldására, új eljárások kidolgozására és nem szakadt el az egyetemi oktatástól sem. 1941-ben a Műegyetemen „Szénhidrátok és glikozidok" c. témakörből magántanári képesítést szerzett és magántanári előadásokat tartott még az 1947/48-as tanévben is, majd meghívott előadóként „Természetes szerves anyagok" című főkollégiumot tartott vegyészmérnök-hallgatóknak. Ebben az időben (az 1948/49- és az 1949/50-es tanévben) ZEMPLÉN GÉZA professzor mellett számos egykori Zemplén-tanítvány (így CSÜRÖS ZOLTÁN, FÖLDI ZOLTÁN, LÁNYI BÉLA, KUNZ ALFONS, KISS DÉNES, TETTAMANTI KÁROLY, BOGNÁR REZSŐ és GERECS ÁRPÁD) is oktatta a vegyészmérnök-hallgatókat.

Gerecs Árpád akadémikus, a kémiai technológia professzora (1951—1982)

Életpályájának új szakasza bontakozott ki az 1950-es években, amelynek az egyetemi oktatás és a rendszeres kutatás, valamint az akadémiai tudományszervezői tevékenység volt a fő jellemzője.

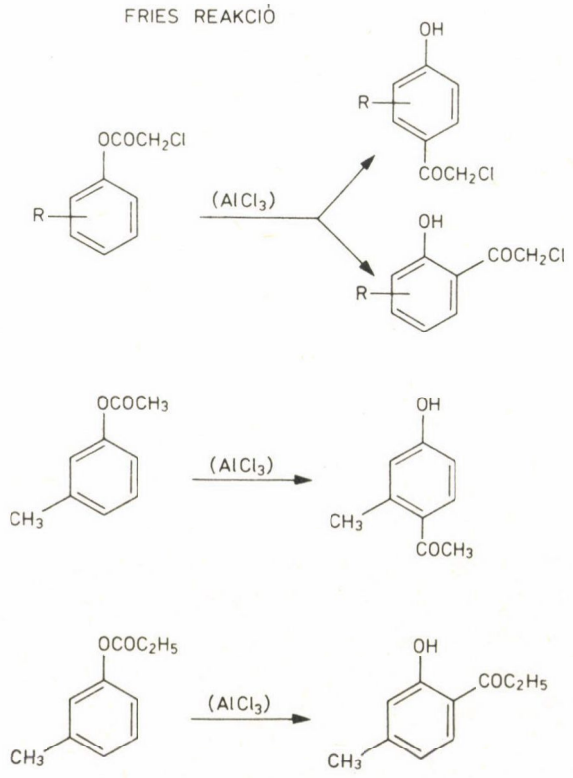
Az 1949/50-es tanévben már a Szegedi Tudományegyetemen is tartott előadásokat meghívott előadóként „Szerves kémiai techológia" és „A kémiai ipar gépei" c. tárgykörökből, majd 1950-ben ny. rendkívüli tanárként, 1951-től pedig ny. rendes tanárként kinevezték a Szegedi Tudományegyetem szervezés alatt álló Alkalmazott Kémiai Tanszékének vezetőjévé. E megbízatását 1955-ig látta el.

A Magyar Tudományos Akadémia közgyűlése 1951-ben levelező taggá, 1958-ban rendes taggá választotta. 1955-ben egyetemi tanárnak, 1957-ben pedig tanszékvezető egyetemi tanárnak nevezték ki az Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Technológiai Tanszékére.

Kutatási témái ezután is leginkább gyógyhatású természetes vagy szintetikus szerves anyagok előállítására és kémiai reakcióik vizsgálatára terjedtek ki, jellemző módon többnyire ipari indíttatásúak voltak, de a praktikus célokon túlmenően a problémák alapjainak tisztázásáig, alapkutatási szintig igyekezett fejleszteni azokat.

Az 1950-es években WINDHOLZ MÁRTA, SZÉL TAMÁS és SIPOS GYÖRGY közreműködésével fenolok karbonsav-észtereinek alumíniumklorid jelenlétében végbemenő átalakulásával, az ún. *Fries-reakció*val, közelebbről e reakcióban érvényesülő protonkatalízissel foglalkozott (1. ábra).

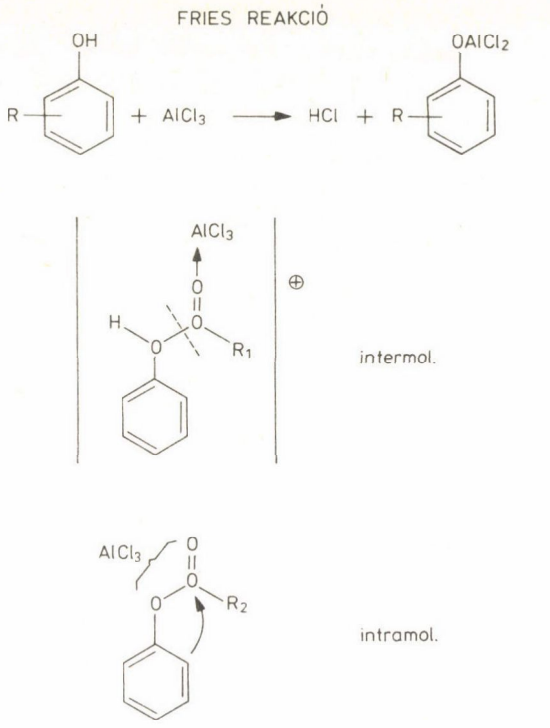
E munka során igazolta, hogy a reakcióelegyben a szabad fenolok és alumíniumklorid egymásrahatásakor keletkező hidrogénklorid protonaddíció útján katalitikus hatást gyakorolva befolyásolja a lejátszódó főfolyamatok mechanizmusát



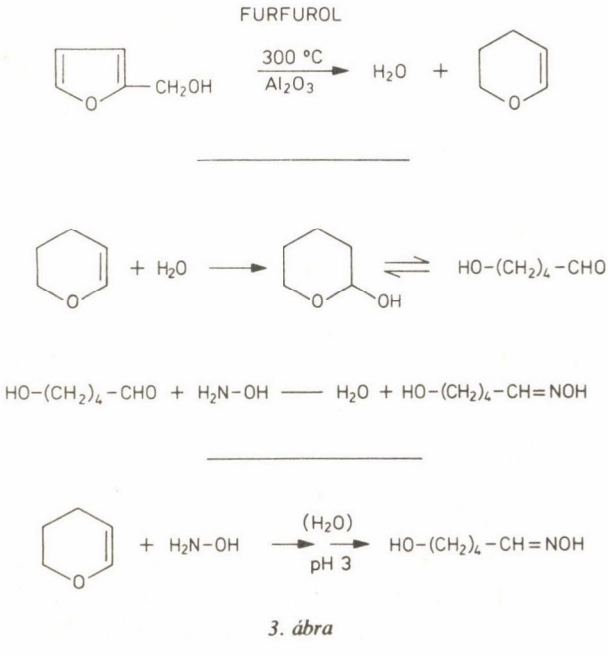
1. ábra

és ezen keresztül az intermolekuláris és az intramolekuláris átalakulás, illetve az orto- és para-szubsztitúció arányát (2. ábra). E kutatások nemzetközi elismerését mutatja, hogy ő kapott megbízást az Interscience Publishers 1964-ben megjelent „Friedel-Crafts and Related Reactions" c. monográfiájában a Fries-reakcióval foglalkozó fejezet megírására.

Az 1950-es évektől az 1960-as évek első feléig a mezőgazdasági hulladékokból (például kukoricacsutkából, burgonyaszárból, a napraforgómag héjából stb.) egyszerű módon előállítható *furfurol* hasznosítási lehetőségei foglalkoztatták Gerecs professzor urat. Munkatársaival (WINDHOLZ MÁRTA, majd EGYED JÁNOS, DÉCSEI

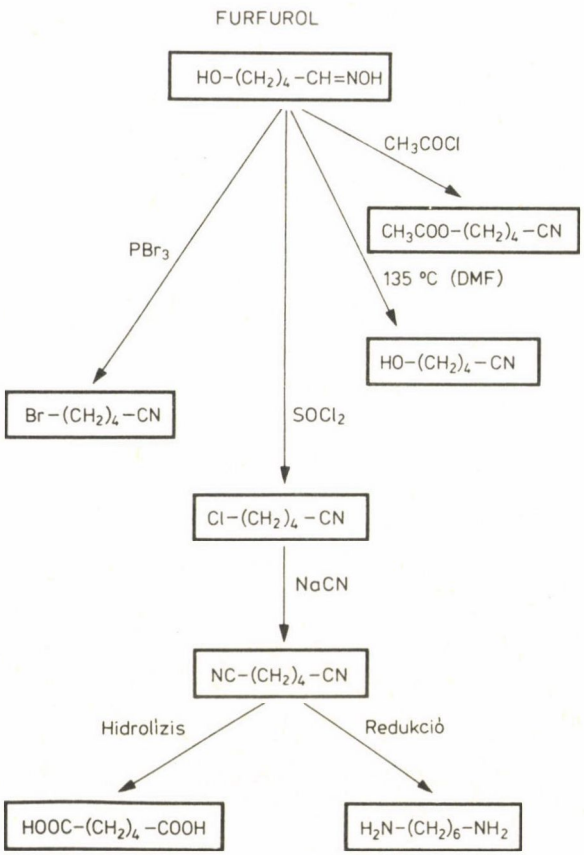

FRIES REAKCIÓ
OH
R
+ AlCl3
HCl + R
OAlCl2
AlCl3
O
H
O
O
R1
⊕
intermol.
AlCl3
O
O
O
R2
intramol.

2. ábra


FURFUROL
CH2OH
300 °C
Al2O3
H2O +
O
+ H2O
OH
HO-(CH2)4-CHO
HO-(CH2)4-CHO + H2N-OH
H2O + HO-(CH2)4-CH=NOH
(H2O)
pH 3
HO-(CH2)4-CH=NOH

3. ábra

LAJOS és ZSADON BÉLA) a furfurolból előállítható vegyületekkel és azok reakcióival foglalkozott. Egy ilyen hasznosítási lehetőség a furfurolból furfurilalkohol előállítása, majd a 3. ábrán látható úton annak átalakítása dihidro-piránná és ez utóbbiból δ-oxivaleraldehid és δ-oxi-valeraldoxim alőállítása. Ez utóbbi előállítására egy lépésben közvetlenül dihidro-piránból új eljárást dolgozott ki.

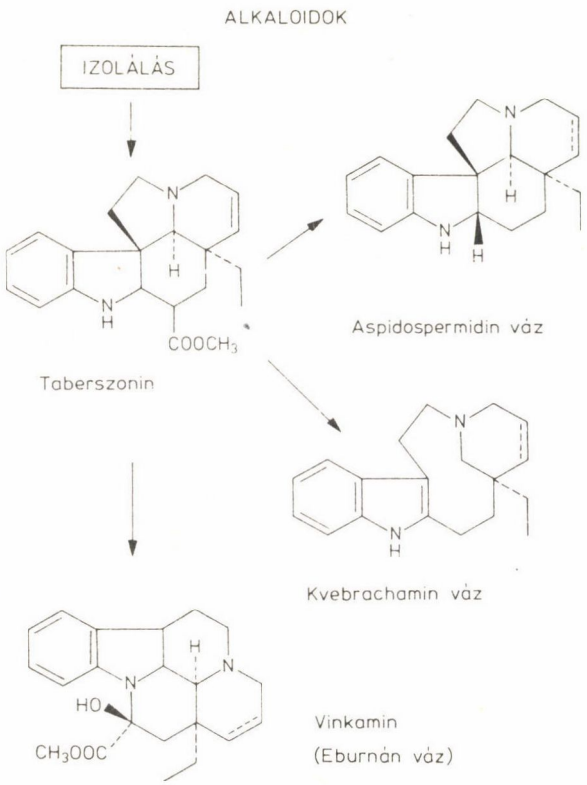


4. ábra

A δ-oxi-valeraldoxim kulcsfontosságú intermedierként hasznosítható például poliamid-típusú műszálak monomer alapanyagainak — adipinsavnak és hexametilén-diaminnak — előállítására. Ennek menetét szemlélteti a 4. ábrán látható vázlat, néhány más irányú átalakítási lehetőséggel együtt. A főreakciókra sikerült jó kitermelést adó egyszerű eljárásokat kidolgozni, melyek adott esetben ipari célra hasznosíthatók.

Poliamidok mellett *poliészterek* irányában is végzett vizsgálatokat WINDHOLZ MÁRTA, majd ZSADON BÉLA és DÉCSEI LAJOS közreműködésével, furfurolból és más monomer alapanyagokból — például pentaeritritből — kiindulva.

Az Alkaloida Vegyészeti Gyár és a Kőbányai Gyógyszerárugyár kezdeményezésére az 1950-es évek végétől folynak *alkaloidkémiai kutatások* az ELTE Kémiai Technológiai Tanszékén GERECS professzor vezetésével, majd támogatásával. ZSADON BÉLÁval előbb a mákgubó, majd a *Vinca minor* extrakciójával, mákalkaloidok, illetve vinkamin és más *Vinca*-alkaloidok izolálásával és az ezzel kapcsolatos analitikai problémákkal foglalkozott. Ezzel összefüggésben kezdtünk bevezetni a tanszéken



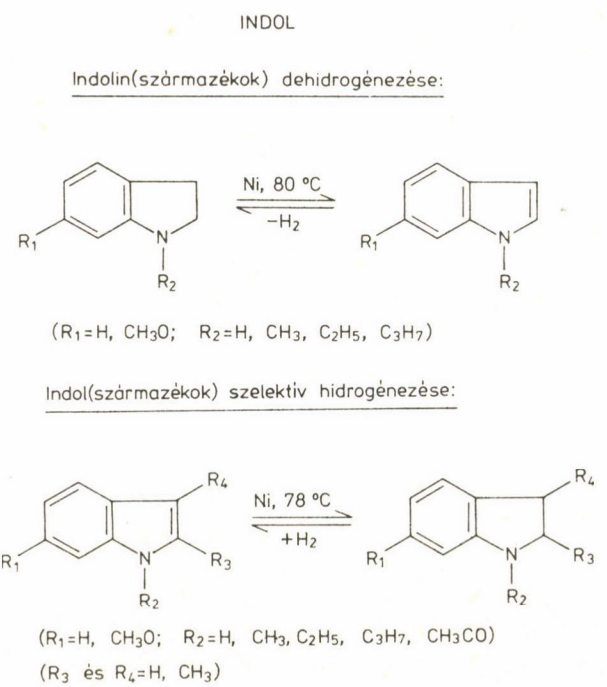
5. ábra

különféle elválasztástechnikai módszereket, elsősorban kromatográfiás metodikákat. Ennek keretében foglalkoztunk alkaloidok ioncserélő kromatográfiás elválasztásával is MÁTHÉ ÁRPÁD, majd DÉCSEI LAJOS közreműködésével.

GERECS professzor úr minden lehetséges támogatást megadott, hogy az alkaloidkémiai vizsgálatok önállóan továbbfejlődjenek tanszékén. Az ő támogatásával folytak és folynak ma is a természetes indolalkaloidokkal kapcsolatos tanszéki kutatások, amelybe OTTA KLÁRA, SZILASI MÁRIA, majd BARTA KÁROLYNÉ is munkatársként bekapcsolódott. E téma egy jellemző részletét mutatja be az 5. ábra. Alkalmas növényi nyersanyagokból — így például a Gyógynövény Kutató Intézetben honosított és termesztett *Amsonia tabernaemontana* növény magvából — taberszonint

izolálunk, amely igen alkalmas alapanyagnak bizonyul különféle vázrendszerű más indolalkaloidok, így például aszpidoszpermidin-vázas, kvebrachamin-vázas, és a vérnyomáscsökkentő hatásáról ismert vinkamin és hozzá hasonló eburnán-vázas alkaloidok előállítására egyszerű parciális szintézisekkel.

Ismeretes, hogy az indolalkaloidokon túlmenően az indol számos egyszerűbb származéka is gyógyászatilag hasznosítható biológiai hatással rendelkezik. GERECS



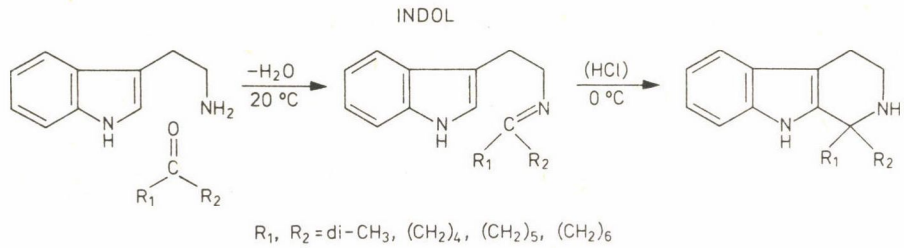
6. ábra

professzor úr régóta érdeklődött e vegyületcsoport iránt és az 1960-as évektől mindvégig rendszeres *indolkutatások*at végzett MÁTHÉ ÁRPÁD, KÓNYA ARANKA, TÓTH TIBOR és BARTA KÁROLYNÉ munkatársakkal. E tématerület néhány jellemző részletét szeretném a továbbiakban bemutatni.

Számos esetben az indol benzolgyűrűjén a 6-os szénatomon helyettesített származékokkal érhetők el bizonyos biológiai hatások. Közülük különösen a hidroxi- vagy alkoxi-származékok jelentősek, amelyek például indolinból (dihidro-indolból) kiindulva nitrálással, redukcióval, diazotálással és a diazóniumsó megfelelő átalakításával, majd az így nyert megfelelő indolinszármazék szelektív katalitikus dehidrogénezésével (aromatizálással) állíthatók elő célszerűen. E reakciósorok tanulmányozása egyszerűen kivitelezhető új eljárások kidolgozására vezetett. Ugyanakkor különféle aromás indolszármazékok indolinszármazékokká alakítására alkalmas szelektív katalitikus hidrogénezési módszert is kidolgoztak (6. ábra).

Egy másik példa alkaloidszerű β-karbolinszármazékok egy szintézismódjának kidolgozása triptamin és ketonok kondenzációjával. Kíméletes körülmények között, Schiff-bázis típusú intermedieren át igen jó kitermeléssel sikerült előállítani a megfelelő termékeket (7. ábra).

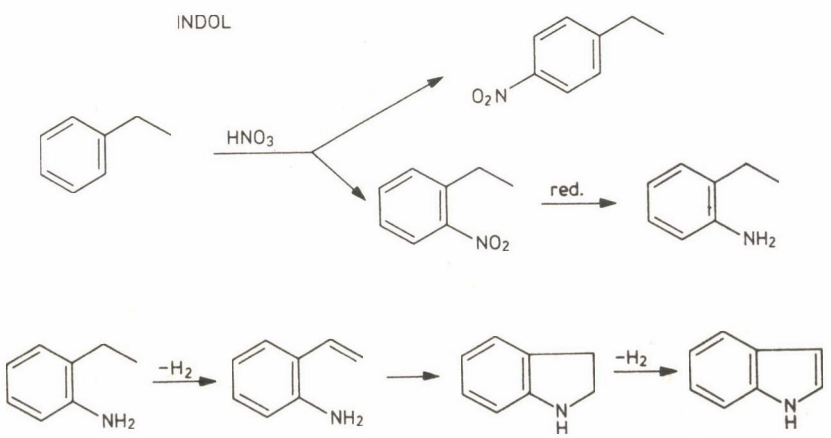
Indolszármazékok gazdaságos előállításának — különösen ipari előállításának — egyik kulcskérdése, hogy kellő mennyiségben jó minőségű és olcsó alapanyag álljon



7. ábra

rendelkezésre. Ez vezette GERECS professzor urat az alapvegyület — az indol — ipari előállítása hazai lehetőségeinek alapos tanulmányozására. E vizsgálatokat előbb az EGYT Gyógyszerészeti Gyár, majd a Reanal Finomvegyszergyár is támogatta.

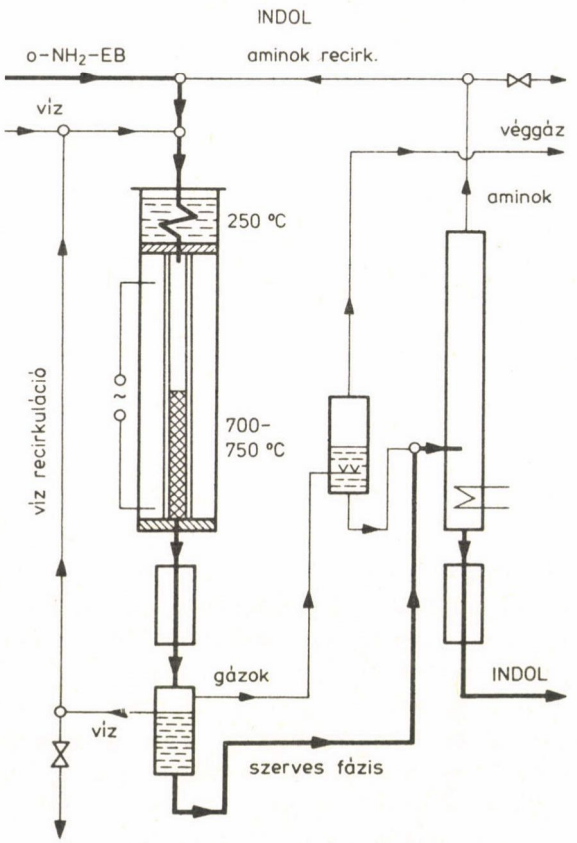
GERECS professzor úr abból indult ki, hogy etilbenzol nitrálásával hazánkban nagy mennyiségben állítanak elő p-nitro-etilbenzolt, amelyet intermedierként használnak fel. Eközben melléktermékként o-nitro-etilbenzol keletkezik, aminek hasznosítása kívánatos lenne. Egy ilyen lehetőség az, hogy a nitrovegyület redukciójával o-amino-etilbenzol állítható elő, ami viszont — fő vonalaiban a 8. ábrán vázolt reakciólépésekben — katalitikus dehidro-ciklizálással indollá alakítható.



8. ábra

GERECS professzor úr e reakcióval kapcsolatos rendszeres vizsgálatai szabadalmazott új ipari eljárás kidolgozására vezettek, amelynek lényeges vonásait a nagylaboratóriumi vázlatos folyamatábra (9. ábra) kapcsán szeretném bemutatni.

A reaktor külső fűtésű állóágyas kontakt katalitikus csőreaktor. Az o-amino-etilbenzolt (o-NH_2-EB) vízgőzzel elegyítve, előmelegítve vezetik a 700—750 °C hőmérsékletű reakciótérbe. A reaktorba mintegy fele magasságig betöltött katalizátor



9. ábra

roppant olcsó és könnyen hozzáférhető anyag: nem zsugorítva égetett mázatlan porózus fajansz cserép őrleménye. Egyszeri átvezetés során az o-amino-etilbenzolra vonatkoztatva 50% körüli hasznos konverzió és ennél nem sokkal kisebb kitermelés érhető el. Indol mellett a reakcióelegy átalakulatlan kiindulási anyagot és különféle egyéb aromás aminokat is tartalmaz, amelyek keverékét az indoltól egyszerű módon (például desztillációval) jól el lehet választani és ezek recirkuláltatásával az indol kitermelését nagy mértékben lehet növelni. Hulladékként főleg hidrogént, metánt és etilént tartalmazó véggázokat vezetnek el.

A Gerecs-eljárással egy olyan nagylaboratóriumi berendezésben, amelynek reaktora egy mindössze 1,8 × 80 cm méretű acélcső (félig töltve katalizátorral) az aminok teljes recirkuláltatásával hosszabb időn át folytonos üzemben mintegy 70%-os kitermeléssel naponta átlagosan 300 gramm indolt lehet előállítani.

Elsősorban az indol téma kapcsán került sor gázkromatográfiás vizsgálatok kifejlesztésére is a tanszéken. GERECS professzor úr ezt a feladatot TÓTH TIBORra bízta, aki azóta is eredményesen fejleszti tovább ezt a területet.

A szerves preparatív munka analitikai hátterének és általában a kísérleti munka műszaki feltételeinek megteremtésére mindig nagy gondot fordított. Mindig alapozhatott BALOGH ZSIGMONDNÉ vegyésztechnikus megbízható analitikai eredményeire. Az üvegtechnikus és különösen a tanszéki műszerész (ZENTAI RUDOLF, majd BOZSIK PÁL) számára a készülékterveket nagyon sokszor ő maga készítette, sőt, amikor csak tehette, kivitelezés közben is gyakran folytatott megbeszélést és szórakozásként nem egyszer manuálisan is „bedolgozott".

A laboratóriumi kísérlet gondos tervezése, végrehajtása és pontos jegyzőkönyvezése mindig alapvetően fontos volt számára, tanítványaitól és munkatársaitól ezt mindig szigorúan elvárta és megkövetelte. Számtalanszor hangoztatta, hogy „a jól megtervezett és kivitelezett, pontosan regisztrált kísérlet eredményei szinte örökérvényűek, legfeljebb a hozzájuk fűzött magyarázatok változnak". Ő maga mintaszerű, jól kezelhető és minden részletre kiterjedő kísérleti jegyzőkönyveket vezetett. Hátramaradt eredeti jegyzőkönyvei — közöttük számos szénhidrátkémiai kísérletének jegyzőkönyve — mindenkor tanulságul szolgálhatnak a kísérletező vegyésznek.

Ezzel kapcsolatban kell beszélnem arról is, hogy a *szénhidrátkémiai kutatás*hoz élete végéig hű maradt; ilyen kísérletek kedvéért még nyugdíjazása (1974) után is visszajárt tanszéki laboratóriumába. Ilyen kutatásokat tulajdonképpen 16—18 éven át folyamatosan végzett a Kémiai Technológiai Tanszéken is technikusával (BARTA KÁROLYNÉval), egy-egy időszakban bevonva más munkatársakat is (SOMOGYI LÁSZLÓ, FÓTI ANDRÁS, KÓNYA ARANKA). E vizsgálatok tárgya részben elméleti jelentőségű (cukorfenil-hidrazonok szerkezetvizsgálata és monózok gyűrűstabilitásának vizsgálata), részben gyakorlati volt, amennyiben számos biológiailag aktív és gyógyászati célra használható cukorszármazékot állított elő, vagy új eljárásokat dolgozott ki ilyenek előállítására. Egyike legutolsó eljárásainak például az alkil- és az 1,2-cikloalkilidén-3,5,6-tri-O-benzil-glükofuranóz előállítására kidolgozott új módszer.

A felsorolt, közvetlenebbül személyes érdeklődésből fakadó kutatásokon túlmenően GERECS professzor úr a kémiai technológiával és egyáltalán a kémia gyakorlati alkalmazásával összefüggő más irányú kutatásokat is nélkülözhetetlennek tartott és támogatott a Kémiai Technológiai Tanszéken. Ezek közül ki szeretném emelni LIBOR OSZKÁR agyagásványokkal kapcsolatos vizsgálatait, továbbá azokat a környezetvédelmi — víztisztítási kutatásokat, amelyeket LIBOR OSZKÁR KUNA LÁSZLÓval, GRÁBER LEÁval és VARGA ENIKŐvel folytat.

Tudományegyetemen a műszaki kémiai tárgyak oktatása és ezen keresztül a vegyipar problémáit értő, attól nem idegenkedő szemlélet kialakítása nem nélkülözi az útkeresés nehézségeit, az eltérő (sok esetben ellentmondó) nézetek összecsapásait. GERECS professzor úr — aki kutatási, egyetemi oktatási és ipari tapasztalatokkal egyaránt gazdagon és magas szinten rendelkezett — higgadtan és mértéktartóan, ugyanakkor nagyon határozottan alakította és fejlesztette a Kémiai Technológiai Tanszék oktatási tematikáját és oktatási módszereit. Határozott volt abban a tekintetben, hogy bizonyos mértékű műszaki kémiai műveltség és ismeretanyag elsajátítása nélkülözhetetlen a tudományegyetemi vegyészképzésben és a kémia-szakos tanárképzésben is. Ugyanakkor állást foglalt amellett is, hogy elhibázott törekvés lenne a műszaki egyetemek szerepének bármiféle utánzása vagy részbeni átvétele. Nagyon egyszerűen arról van szó, hogy a zömmel kutatói hivatásra készülő vegyészeknek fogadóképeseknek kell lenni ipari problémákkal szemben, a kémia-szakos tanároknak pedig fel kell készülniük arra, hogy tanulóiknak be tudják mutatni a kémia gyakorlati (ezen belül ipari, mezőgazdasági stb.) alkalmazásait.

GERECS professzor úr sokat tett a műszaki kémiai oktatás fejlesztése érdekében. Ez az előadások és a gyakorlatok folyamatos fejlesztésén túlmenően az arányok szükség szerinti változtatását, sőt, újabb területek és témakörök bevonását is jelentette. Az ő idejében indult meg tanszékén például a kémiai kibernetikai képzés, amit azután BENEDEK PÁL akadémikus fejlesztett tovább, önálló oktatási egység keretében. GERECS professzor úr a kémiai technológiai oktatásban a kémiai jelleget hangsúlyozta, ezen belül azonban az állandó fejlesztést forszírozta. Különösen a hazai petrolkémiai ipar vertikumának, a hazai műanyagiparnak a kiépítése kapcsán egyre fontosabb feladatnak tartotta, hogy a műanyagok előállításának és alkalmazásának alapjául szolgáló polimerkémia és technológia egyre nagyobb szerepet kapjon a kémiai technológiai képzésben. Ezen a területen újabb előrelépés következett, amikor GERECS professzor nyugalomba vonulása után TÜDŐS FERENC akadémikust nevezték ki utódjává a tanszéken. Ez a változás ugyanakkor nem érintette a műszaki kémiai tárgyak oktatási koncepcióját.

GERECS professzor úr kitűnő előadó volt; emlékezetes marad előadásainak jól követhető, világos mondanivalója, kristálytiszta logikája, sallangoktól mentes szép magyar beszéde és nem utolsósorban az előadási anyag közérthető és szép rajzos szemléltetése. Ezek után a vizsgán természetesen nagyon komolyan (sokak szerint szigorúan) kérte számon a hallgatók tudását. Felületesen felkészült hallgatók számára bizony szorongatott perceket jelentett, amikor nem elégedett meg a lecke felmondásával, hanem arról is meg kívánt győződni, hogy a vizsgázó valóban megértette-é a leckét.

A hallgatók felkészülését számos egyetemi jegyzettel, majd ZSADON BÉLA közreműködésével írott egyetemi tankönyvével segítette (Bevezetés a kémiai technológiába, 1968, 1974, 1983). Írott szövegeire is a lényegre törekvés, gondos, világos fogalmazás és kitűnő rajzos szemléltetés jellemző.

Szemléltetésre adott esetben nemcsak rajzokat, hanem házilag készített modelleket is felhasznált. Szívesen tervezett modelleket vegyipari gépekre és készülékekre, amelyeket azután a tanszéki műhelyben Zentai mester készített el.

GERECS professzor úr az egyetemi munkát élethivatásnak tekintette és azzal szoros kapcsolatban maradt nyugdíjazása után is. Ezért különösen nagy örömet okozott neki, hogy 1981-ben az Eötvös Loránd Tudományegyetem díszdoktorává avatták. Amikor az ünnepi tanácsülésen átvette a díszdoktori oklevelet, válaszbeszédét a következő szavakkal kezdte: „Ez a mai dátum (1981. február 11.) és az a nap, melyen megkaptam Rektor Úr levelét, melyben az Egyetem Tanácsának rám vonatkozó határozatáról értesített, életútam legkiemelkedőbb mérföldkövei közé tartozik".

Az egyetemi tevékenység mellett aktív tudománypolitikai és tudományszervezői, valamint oktatáspolitikai tevékenységet is kifejtett. Hosszú lenne felsorolni ezzel kapcsolatos minden egyes tevékenységét, ezért hadd szorítkozzam néhány fontosabb testületi és bizottsági működésére. Tagja volt az Akadémia elnökségének, a Kémiai Tudományok Osztályának, a Szerves Kémiai — Szerves Kémiai Technológiai — és a Műszaki Kémiai Bizottságnak és több munkabizottságnak, a TMB Szerves Kémiai Szakbizottságának és különféle aktuális célú operatív bizottságoknak. Tagja volt, továbbá a Tudományos és Felsőoktatási Tanácsnak, a Műv. Min. Kémiai Szakbizottságának, majd elnöke a Tudományegyetemi Kémiai Szakbizottságnak. A Magyar Kémikusok Egyesületének alelnöke, majd elnökségi tagja volt.

A tanítványok és munkatársak Gerecs professzor úrral kapcsolatos személyes emlékei

Azt gondolom, nem volna teljes az emlékezés, ha nem szólnék GERECS professzor úr egyéniségének néhány jellemző vonásáról, személyes kapcsolatáról tanítványaival és munkatársaival.

Csodálatos volt higgadtsága és az a képessége, ahogy bonyolultnak tűnő vitás kérdéseket és problémákat a lehető legegyszerűbb alapkérdésekre tudott visszavezetni és ezzel a megoldás felé vezető utat megtalálni.

Jellemző volt rá a kemény, céltudatos, fegyelmezett munka, amit tanítványaitól és munkatársaitól is elvárt, szükség esetén pedig szigorúan megkövetelt. Vele együtt dolgozva átvehettük munkamódszerét és élvezhettük a jól szervezett munka örömét is.

Értelmes cél érdekében nem volt válogatós a munkában és annak semmilyen formáját sem tekintette alacsonyrendűnek.

Kiváló nevelő volt, mert leginkább személyes példamutatással érte el a kívánt hatást. Elsősorban a tisztességes emberi magatartásra, a munkára és a munka szeretetére nevelt, mert meggyőződése volt, hogy jobb jövőt csak értelmesen és jól szervezett kemény munkával lehet teremteni. Éppen ezért hazugságot, mellébeszélést nem tűrt maga körül és nála a munkahelyen egyetlen értékmérő létezett: a következetes munka és annak felmutatott eredménye.

A munkahelyen talán sokak számára kissé zárkózottnak tűnhetett, mert munkája teljesen elfoglalta. (A munkahelyet egyébként is szó szerinti értelmezésben a munkára szolgáló helynek, a munkatársakat pedig olyan társaknak — kollégáknak — tekintette, akikkel elsősorban a munkában kell együttműködni.) Közvetlenebb beszélgetések alkalmával azonban tapasztalhattuk, hogy mennyire sokoldalú, színes egyéniség. Nagyon kedvelte a szabad természetet, lelkesedett egy-egy szép utazásért és szívesen kertészkedett. Szerette az irodalmat, a zenét és a képzőművészetet; ő maga is hegedült, szépen rajzolt és festett. Szénrajzainak és akvarelljeinek kedvenc témája többnyire a meghitt személyes környezet; a természet, a kert és a lakás, a szeretett szülőfalu és annak műemlékei.

Tisztelt Hallgatóság!

Emlékezésemet hadd fejezzem be József Attila néhány sorának idézésével, amelyeket Gerecs professzor úr is többször és szívesen idézett, amelyek az ő életfelfogásához nagyon közel állottak és nekünk is tanulságul szolgálhatnak:

„Ne légy szeles.
Bár a munkádon más keres —
dolgozni csak pontosan, szépen,
ahogy a csillag megy az égen,
úgy érdemes".

Zsadon Béla

MÜLLER TANÁR ÚR
(1903—1966)

Ha a mai ünnepi összejövetelünk helye nem a Magyar Tudományos Akadémia felolvasóterme lenne és a jelenlevők nem állnának szilárdan a materializmus talaján, akkor a megemlékezést valószínűleg úgy kezdeném, hogy 1903-ban Magyarország fölött a csillagok állása igen kedvező volt nagy vegyészek születéséhez. Így azonban csak arra hívhatjuk fel a figyelmet, hogy a kémiában a századelőn megindult erőteljes fejlődés szele hazánkat is megérintette, és azok közül az érdeklődő és tehetséges fiatalok közül, akiket jószerencséjük a húszas évek elején már a Műegyetemen működő Zemplén-iskolába vezetett, jó alapokat kaptak ahhoz, hogy tudományos karriert fussanak be.

MÜLLER SÁNDOR Aradon született. A soknemzetiségű Erdélyben apai ágról a német nyelvet kapta, míg édesanyjától az igen erősen magyar érzésű kolozsvári egyetemi tanár lányától nemcsupán a magyar nyelvet, de a kultúra és a tudományok iránti érdeklődést is. Tovább erősítették benne ezt a kolozsvári diákévek, majd a pesti egyetemi tanulmányok, amelyeket Eötvös kollégistaként ösztöndíjjal végzett el. Az eredetileg zoológusnak készülő természetrajz-kémia szakos tanárjelölt érdeklődése

már tanulmányai kezdetén a kémia, főleg a szerves kémia felé fordult. Zemplén Géza műegyetemi professzor vendéghallgatója lett, aki felismervén tehetségét, helyet biztosított számára laboratóriumában. Itt Zemplén közvetlen tanítványaként sajátította el a szerves kémiai metodikát. 1926-ban — tehát már 23 évesen korábban — jelent meg doktori értekezése és ugyanebben az évben nyert tanári diplomát is.

MÜLLER SÁNDOR doktori értekezése sokkal több annál, amit egy frissen végzett kutató első közleményétől elvárnánk. Itt olvashatjuk első ízben azt a fontos módszert, amely a szakirodalomban Zemplén-féle lebontás néven vált ismertté. A dolgozatból idézem: „A diszaccharidok lebontása mind ez ideig megoldatlan probléma volt. A kérdés nagy fontossága abban rejlik, hogy jó módszerrel a keletkezett, lebontott diszaccharidok tovább bonthatók és ezzel a diszaccharidok oly sokat vitatott szerkezetébe bepillantást nyerhetünk. Wohl módszerével csak a monoszaccharidokat lehet ‚lebontani.' " Majd irodalmi bepillantást nyújt az egyéb, eredménytelen lebontási kísérletek leírásába — azután —, idézem „mindezen sikertelen eredmények után a Zemplén-féle szappanosításra terelődött figyelmem. Ezt a cukrok dezacetilezésére eléggé nem becsülhető módszert ebben az esetben azért lehet sikeresen felhasználni, mert mint a kísérletek mutatták, a nátrium-metilát oly módon szappanosítja el a cukorszármazékot ..." és már magyarázza is a mechanizmust. A mechanizmus ismeretében pedig megtalálja azt a reagenst (Ag OAc), amelynek hozzáadásával a NaCN eliminálható és így a termelést 30%-ról 80%-ra javítja.

MÜLLER SÁNDOR a doktorálás után még néhány hónapig ZEMPLÉN GÉZA asszisztenseként dolgozik, majd magyar állami ösztöndíjjal Berlin Dahlembe kerül. A KURTH HESS mellett töltött év munkájáról — a cellulóz témaköréből — két cikket olvashatunk Liebig Annalenjében.

MÜLLER SÁNDOR hazatérve a frissen alapított Tihanyi Biológiai Intézet vegyésze lesz. Ő „*a*" vegyész. Az Intézettől kapott feladatokról „A Balaton vízének vegyelemzése", „A Balaton víz oxigéntartalmának vizsgálata", „Vizsgálatok a perifériás idegekben levő K-ról" című cikkekben számol be 1929-ben. Csupán érdekességként említem, hogy a Balaton első vegyelemzését 1837-ben végezte SIEGMUND és az 1929-es elemzés ehhez képest csupán a vastartalom csökkenését írja le. Hasonló irányú változást a zürich-i tóban is észleltek. Napjaink Balaton vízével való összehasonlítás azonban csak irigységet ébreszthet bennünk, ugyanis az 1929-es elemzés során nitrátot és foszfátot csak nyomokban észleltek.

A kémiai kutatás áramkörétől elszigetelt vegyésznek a ráháruló, zömmel sablonos, kémiai analitikai vizsgálatokon kívül még jutott ideje arra, hogy szénhidrátkémiai kutatásokkal foglalkozzék. Ezen kutatások a hidroxi-antrakinon- és általában a fenolglikozidok szerkezetének tanulmányozására és szintézisére terjedtek ki. A hidroxi-antrakinonok hidroxilcsoportjának a helyzettől függő, változó reakciókészségére felfigyelve azoknak a kutatóknak a csoportjához csatlakozik Müller Sándor, akik kísérleti alapon először jutottak el az intramolekuláris H-kötések fogalmához.

Tihanyból tanulmányi szabadsággal, magyar állami ösztöndíjasként egy évig HELFERICHnél dolgozik MÜLLER SÁNDOR, Greifswaldban, illetve Lipcsében, majd több mint egy évig Rockefeller-ösztöndíjjal a londoni egyetemen ROBERTSONnál, végül néhány hónapig a Nápolyi Biológiai Intézetben. HELFERICHel együtt végzett kutatásaiban első ízben ismerték fel a Walden inverziót a cukorepoxidok savas felnyitása során. Ez a megfigyelés a sztereospecifikus szerves kémiai reakciók gyakran idézett klasszikus példájává vált azóta.

Bár MÜLLER SÁNDOR Tihanyban munkatársak nélkül dolgozik, az utolsó éveket kivéve, és laboratóriumi felszerelése is sokkal gyengébb mint a műegyetemen volt, évenként négy-hat dolgozata jelenik meg, főleg a Berichte-ben. A Természettudományi Társulat kémiai ásványtani szakosztályának ülésén 1934-ben tartott „Az oxiantrakinonok cukorfelvételének elmélete" című előadásán, amelyet a Magyar Kémiai Folóyiratban közöltek le, a szerző elektronszerkezeteket ír fel és ezek segítségével értelmezi a vegyületek reakciókészségét.

1935—36-ban az eredményes kutató fiatal diplomásokat vonz magához és megkezdődik az a kutató-oktató munka, amelynek során a Müller iskolában jó néhány ifjú kémikus válik szakmáját szerető elkötelezett kutatóvá.

A tihanyi elszigeteltségből szabadulást remélve 1936-ban MÜLLER SÁNDOR kutatóvegyész, majd szaktanácsadó lesz a Chinoinban. Az igazi lehetőséget azonban az egyetem adja meg számára. 1938-ban a Pázmány Péter Tudomány Egyetem Szerves Kémiai Intézetben adjunktus lesz, 1940-ben egyetemi magántanár, 1943-ban egyetemi nyilvános rendkívüli tanár. A Chinoinhoz való kapcsolata, kevésbé kötött formában, továbbra is fenn marad.

A SZÉKI TIBOR vezette Szerves és Gyógyszerészi Vegytani Intézet asszisztenciájának létszáma alig mérhető a mai Szerves Kémia Intézetéhez, de a preparatív szerves kémiai kutatások idő- és munkaigényes feladatára bőségesen akadt mindig vállalkozó munkatárs. MÜLLER SÁNDOR élénk, szellemes, a tudományban rejlő összefüggéseket feltáró előadásait hallgató magasabb évfolyamú diákokat hamar elfogta az a lelkesedés — hogyha intenzív munka árán is —, nem csupán csak egy-egy órára működhessenek együtt a Tanár Úrral, hanem részt kérjenek abból a lelkes, egymás munkáját figyelő, kísérő és kiegészítő csoportmunkából, amelyet a Tanár Úr vezetett.

1939 és 1950 között 27 doktori disszertáció készült el a Tanár Úr vezetésével. Az első dolgozatok még a szénhidrátos témákhoz kapcsolódtak, a későbbiek már a dimer-propenil-fenoléter témát építették.

TIEMANN a múlt században, SZÉKI TIBOR 1906-ban a Berichte-ben közölte, hogy a propenil-fenoléterek ásványi sav hatására dimerizálódnak. Ezt a terméket TIEMANN javaslata alapján ciklobután származéknak tartották. Az analóg dimer propenil-fenolétereket HAWORTH és MAVIN antracén vázunak, BAKER és ENDERBY indán vázunak vélték. A dimerek szerkezetének, majd keletkezésének egységes elvét a Müller-tanítványok sokfelől indított vizsgálatai tisztázták azzal a reménnyel, hogy a nyert eredményekkel a polimerizációs mechanizmus elveit is sikerült tisztázni. Az anetol, izoeugenol, izohomogenol, szafrol, azaron dimerjét állította elő egy-egy ifjú

kutató, majd a termék szerkezetét kívánták megállapítani oxidatív lebontással és szintézissel. A párhuzamosan és egymásraépülő munkákban ki-ki támaszkodott a többiek észleleteire; ezek közt természetesen a negatív kísérleti eredményekre is. Gyorsan jutottak el hozzánk a témán egyidejűleg dolgozók sikerei és melléfogásai, az elődök disszertációi pedig közkézen forogtak. A felszabadulás előtt végzettek közül akkor csak WILHELMS ADRIENt, TOLDY LAJOSt, RICHTER PÉTERt ismertem személyesen, de a többi Müller-disszertánsról is, akiket az életben sem láttunk, úgy beszéltünk, mint a legközvetlenebb ismerősről, akiknek jól ismerjük viselt dolgait. A negyvenes években, a kutatást segítő műszerek megjelenése előtt az elemanalízis, az olvadáspont és keverék olvadáspont adtak csupán tájékoztatást és így bizony sokkal több preparatív munkára volt szükség ahhoz, hogy magának a dimernek, illetve lebontási termékeinek a szerkezetét biztonsággal megállapíthassuk. Különösen, mert sztereoizomerek megjelenése is tarkította a képet.

A dimerek helyes szerkezete és a dimerizáció mechanizmusának megismerése már arra az időszakra esett, amikor az infravörös színkép állandó kiegészítő részévé vált a kutatásnak, de NMR felvételi lehetőség még nem volt itthon. KATRITZKY professzor látogatását használta fel arra MÜLLER tanár úr, hogy a norwich-i egyetemen készítsenek részünkre NMR felvételt.

MÜLLER SÁNDOR vegyészi pályafutása idején óriási mértékben fejlődtek a kutatási lehetőségek és velük együtt a kémiai szemlélet is. Amíg a legkiválóbb szerves kémiai tankönyvek (Freudenberg, Langenbeck, Karrer) jobbára csak az eddig megismert vegyületek enciklopédiáját adták, az INGOLD, ROBINSON, PAULING és iskoláik által fémjelzett elméletek erjesztően hatottak a kémiai gondolkodásra. MÜLLER SÁNDOR nagy érdeme, hogy a budapesti Tudomány Egyetemen ő karolta fel kezdeményezőként az elméleti szerves kémiai oktatás ügyét. Neki köszönhető, hogy az egyre nagyobb jelentőségű korszerű elméleti szerves kémiai szemlélet nálunk is gyökeret vert. Előadásaiban a kvantumkémiai alapokat és elméleti összefüggéseket a szerves kémikusok nyelvére lefordítva, rendkívül szemléletesen és színesen tárgyalta. Élvezetes előadásait még odavágó anekdótákkal is fűszerezte. Eleinte csak az elméleti szerves kémiai speciál kollégiumát hallgató érdeklődők találkoztak ezzel a szemlélettel, de később Veszprémben, a kezdő egyetemi hallgatókkal is az összefüggések irányító elve szerint kívánta megismertetni a szerves kémia alapjait és a szerves kémia oktatásának alapvető reformja felé irányult törekvése. Kitűnő partnerre talált ebben BRUCKNER GYŐZŐ akadémikusban, aki maga is hasonló elveket vallott. A nyelvi korlátaink miatt csak Magyarországon elismert kitűnő Bruckner-könyv lektoraként is élményszerű együttműködés volt a Szerves Kémiai Tanszék professzorai között.

Az elméleti szerves kémia gondolatvilágába való elmélyedést segítette MÜLLER tanár úr jegyzete. Ennek a jegyzetnek könyvvé érleléséhez azonban már nem volt ideje. Ha vizsgáztatott, a Tanszéken mindig nagy tömeg gyűlt össze: a közönség (néha még a vizsgázó is) élvezettel hallgatta a vizsgákat (és tanult belőlük). A vizsgán a Tanár úr igen nagyra értékelte az önálló gondolkodást és jól feltett kérdéseivel olyan megállapításokhoz vezette el a vizsgázót, amit az korábban nem is tudott.

A legmodernebb kémiai elméletek elsajátítása mellett sem szakadt el MÜLLER SÁNDOR a gyakorlati élettől. A Chinoin után 1943—48-ig a Krayer Lakk és Festékgyár műszaki vezetője, majd a Szerves Vegyipari Kutató Intézet szaktanácsadója lett.

Örökké emlékezetes lesz disszertánsai számára az a mozdulat, ahogyan a Tanár Úr kezelésébe vette az ifjú vegyészek kristályosítási törekvéseinek ellenálló olajokat. Fütyürészve, odahagyva az íróasztalát, szemüvegét homlokára tolva, odaállt a laborasztal mellé és nem nyugodott, amíg munkáját nem koronázta siker. Ha a kristályosítás előtt még „hochvakuum" desztillációra is sor került, akkor áhítattal néztük, amikor a Tanár Úr a saját pénzén vásárolt csiszolatos felszereléssel és pumpával elővarázsolta a 0,01 mm-es vákuumot. (Intézeti dotációból akkor még nem voltak elérhetők ezek az eszközök.) A kristályokról azután érzékletes leírásokat olvashattunk a Tanár Úr tollából, például „laza rozettákat alkotó tűk, amelyek már külsőleg is különböznek a sokkal tömöttebb kristályrózsákban megjelenő, 106 °-on olvadó diizohomogenoltól." Hogy mennyire élőnek látta a labor eseményeit, arra mutat például az ilyesféle leírása „az elegy rövid idő múlva gránátvörös lesz." MÜLLER tanár úr publikáló stílusát őrzik, számtalan kritikai megjegyzése nyomán, a tőle kikerült disszertációk. Gyakran ismerhetők fel a képletekben a Tanár Úr betűi.

Ha a Tanár Úr nekifogott egy dolgozat megírásának, teljesen megfeledkezett az időről. Mi, ifjú munkatársai pedig, akik reggel óta bent dolgoztunk az intézetben, nem akarván megzavarni őt a munkában, este 8—1/2 9 tájban lábujjhegyen szöktünk ki a laborból.

Ipari állásától végleg megválva MÜLLER SÁNDOR egyetemi tanárként, majd 1952-től az elméleti szerves kémia professzoraként egész idejét a tudományos kutatásnak és az egyetemi oktatásnak szentelhette. Tudományos munkásságának elismeréseként 1949-ben az MTA levelező tagjává választják. 1953-ban Kossuth-díjjal tűntették ki. 1957—65-ig másodállásban a Veszprémi Vegyipari Egyetem Szerves Kémiai Tanszékét vezeti, itt alapkollégiumot tart. 1964-ben átveszi az Acta Chim. Hung. szerkesztésének irányítását, majd 1965 őszétől az Akadémia Sztereokémiai Kutató Csoport tudományos osztályának vezetője. Az utóbbi feladatoknak nem tudott már eleget tenni MÜLLER SÁNDOR, betegsége, majd 1966-ban bekövetkezett halála miatt.

Szinte hihetetlen, hogy majd 18 éve nincs közöttünk a Tanár Úr. A negyven évesnél ifjabb kollégák számára talán nem is mond semmit a neve. Úgy gondolom, hogy azoknak a vegyészeknek a feladata emlékezni rá és alakját felvillantva megismertetni a fiatalabb kollégákkal is, akik MÜLLER SÁNDOR mellett dolgozhattak és szemtanúi lehettek annak a póztalan, játékos kedvvel és humorral, de ha kellett szívós kitartással, fáradhatatlanul végzett munkának, amelyet a megismerés szenvedélyes vágya sarkallt és amely nem a katedra magasságából, hanem munkatársi közelségből mutatott példát.

LEMPERTNÉ SRÉTER MAGDA

A VARGHA PROFESSZOR KEZDEMÉNYEZTE CUKORKÉMIAI KUTATÁSOK A GYÓGYSZERKUTATÓ INTÉZETBEN

Több mint 12 évvel ezelőtt, 1971. július elsején elhunyt VARGHA LÁSZLÓ akadémikus, aki idén ünnepelte volna 80. születésnapját. Amikor az a megtiszteltetés ért, hogy felkértek a VARGHA professzor úr által kezdeményezett munka eredményeiről való beszámolóra, választanom kellett, hogy szakmai pályafutása során elért összes fontosabb eredményt ismertessem-e vagy inkább egy részterületen elért eredmények bemutatására szorítkozzam.* Úgy éreztem, hogy az utóbbi megoldás, annak ellenére, hogy nem ad teljes képet, mégis célravezetőbb, mert bár VARGHA professzor úr szakmai érdeklődése kiterjedt a szerves kémia számos területére, alighanem a szénhidrátkémia volt a részterület, ahol mind elméleti, mind gyakorlati szempontból a legjelentősebb — és egyben legmaradandóbb eredményeit elérte. Igaz, hogy Ő saját magát nem tekintette kizárólagosan cukorkémikusnak, ennek ellenére nemzetközi hírnevet vívott ki magának ezen a területen és alapvető munkáit ma is

* VARGHA LÁSZLÓ szakmai eredményeinek ismertetéséhez lásd: Kémiai Közlemények *37*, 277—314 (1972).

sűrűn idézik a szakirodalomban. A másik ok, amiért a szénhidrátkémia területén — és azon belül is csak a Gyógyszerkutató Intézetben elért eredményeire szorítkoznék az a tény, hogy a biológiailag aktív cukoralkohol-származékok kutatásában végzett munkáján keresztül tudom talán legjobban bemutatni eredeti gondolkodásmódját, és azt, hogy a gyakorlati célkitűzések megvalósítása során felmerült elméleti problémák megoldása hogyan vezetett mindig újabb és újabb gyakorlatilag is jelentős eredményekhez.

Mielőtt előadásom szakmai részére rátérnék, engedjék meg, hogy röviden bemutassam VARGHA professzor úr szakmai pályafutásának főbb állomásait.

1903. január 15. Berhida
1920 Pázmány Péter Tudományegyetem, Budapest
1926 Egyetemei doktori cím (Pacsu)
1926—27 Budapesti József Nádor Műegyetem (Zemplén)
1927—29 Berlini Egyetem (Ohle)
1929—31 Technische Hochschule Berlin-Charlottenburg (Schönberg)
1931—32 Szegedi Tudományegyetem Orvos-Vegytani Intézete (Szent-Györgyi)
1932—33 Tihanyi Biológiai Kutatóintézet
1933—35 Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézete (Széki)
1935—36 Budapesti Tudományegyetem Élettani Intézete
1936—40 Richter Gedeon Vegyészeti Gyár
1940—45 Kolozsvári Ferenc József Tudományegyetem
1946—50 Kolozsvári Bólyai Tudományegyetem
1950—71 Budapesti Gyógyszerkutató Intézet

VARGHA LÁSZLÓ 1903. január 15-én született Berhidán, édesapja református lelkipásztor volt. A középiskola elvégzése után 1920-ban beiratkozott a Budapesti Pázmány Péter Tudományegyetem Természettudományi Karára és egyetemi tanulmányainak befejezése után ugyanitt készítette el egyetemi doktori dolgozatát PACSU professzor vezetése mellett. Az 1926-ban „summa cum laude" minősítéssel megszerzett doktori cím sem tette azonban lehetővé — az akkor gazdasági dekonjuktúra idején — a könnyű elhelyezkedést, ezért VARGHA LÁSZLÓ először fizetés nélküli gyakornokként ZEMPLÉN professzorhoz került a Budapesti Műegyetemre, majd a következő évben egy állami ösztöndíj keretében sikerült Berlinbe jutnia. Itt az egyetemen EMIL FISCHER volt intézetében, annak utódjánál, OHLE professzornál dolgozott két évig, aki megismertette és megszeretette vele a szénhidrátkémiát. Ez a cukorkémia iránti érdeklődése tartósnak bizonyult, és későbbi életében, bár a külső kényszerítő körülmények miatt időnként el kellett szakadnia a szerves kémia ezen speciális területétől, amikor csak tehette, vissza-visszatért kedvenc kutatási témájához. A kétéves ösztöndíj letelte után VARGHA LÁSZLÓ elfogadta SCHÖNBERG professzor meghívását és további két évet töltött a Berlin-Charlottenburgi Műegyetem Szerves Kémiai Intézetében mint a professzor magánasszisztense.

Amikor négyéves távollét után hazatért, egy évig Szegeden a Ferenc József Tudományegyetem Orvos Vegytani Intézetében SZENT-GYÖRGYI ALBERT professzor munkatársaként dolgozott. Itt már hasznosítani tudta az OHLE professzornál szerzett cukorkémiai ismereteit és aktívan bekapcsolódott a C-vitamin szerkezetkutatásába.

A SZENT-GYÖRGYI professzor mellett eltöltött egy év után a Tihanyi Biológiai Kutató Intézetbe, majd innen egy újabb év múlva Szegedre került, ahol SZÉKI TIBOR professzor mellett a Szerves és Gyógyszerészi Kémiai Intézetben folytatta kutatásait két éven át. Itt, a szénhidrátkémiában végzett addigi kiemelkedő kutatómunkája alapján 1935-ben egyetemi magántanárrá habilitálták. A következő évben visszakerült Budapestre, ahol egy évet a Pázmány Péter Tudományegyetem Élettani Intézetében dolgozott, majd meghívták a Richter Gedeon Vegyészeti Gyárba, ahol megbízták a szintetikus szerves kémiai kutatólaboratórium megszervezésével. Itt került először kapcsolatba a gyógyszerkémiával, és az itt töltött négy év alatt szerzett tapasztalatait, később igen gyümölcsözően tudta haszonosítai, amikor a Gyógyszerkutató Intézetbe került.

Amikor 1940-ben Szegedről visszatelepült Kolozsvárra a Ferenc József Tudományegyetem meghívták professzornak és kinevezték a Szerves Kémiai Intézet igazgatójává. A háború után a román kormány kinevezte az akkor alapított Kolozsvári Bolyai Tudományegyetemre, ahol neki kellett megszerveznie a kémiai oktatást és kutatást. Annak ellenére, hogy VARGHA professzor úr ezt a feladatát az akkori közismert gazdasági nehézségek közepette is sikeresen elvégezte, a román kormány 1950-ben nem újította meg szerződését, így haza kellett településnie.

Ekkor került a Budapesten újonnan alapított Gyógyszerkutató Intézetbe, melynek először osztályvezetője, majd 1957-től 1971-ben bekövetkezett haláláig igazgatója volt.

Amint látják, nem tüntettem fel sem akadémiai tagságának, sem különböző kormánykitüntetéseinek adatait. Ezt nem feledékenységből tettem, hanem azért, mert bár tudása és elért eredményei alapján kevés ember érdemelte ki nála jobban ezeket a kitüntetéseket, példamutató szerenysége és puritán jelleme nem engedte meg, hogy ezek révén érvényesüljön. Mindig távol állt tőle a hivalkodás és kerülte a nyilvános szerepléseket. Nem attól lett elismert tudós, hogy Kossuth-díjat kapott, hanem azért kapott Kossuth-díjat, mert elismert tudós volt.

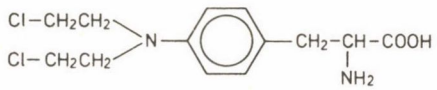
Ezen bevezető után rátérnék azoknak a kutatásoknak az ismertetésére, amelyeket VARGHA professzor úr a Gyógyszerkutató Intézetbe lépése után kezdeményezett és élete végéig vezetett.

Az ötvenes évek elején világszerte megindult a harc az emberiség egyik legfélelmetesebb betegsége, a rák ellen. A betegség kemoterápiás gyógyszereinek a kutatásához hiányzott ugyan e kóros folyamatok kiváltó okainak az ismerete, de a háború alatt a harcigázok kutatása során felfigyeltek arra, hogy a nitrogénmustár a sejtosztódás megakadályozásán keresztül fejti ki mérgező hatását. Ez az alapvető felismerés adta a döntő lökést az úgynevezett biológiai alkilezőszerek kutatásának.

Mint tudjuk, biológiai alkilezőszereknek nevezzük mindazokat az anyagokat, amelyek biológiai körülmények között, tehát *in vivo* is képesek alkilezni. Már Gilman és Philips kimutatták, hogy a nitrogénmustárból ilyen körülmények között egyensúly erejéig egy aziridin-származék képződik, mely a tulajdonképpeni alkilező ágens (1. ábra). Azt is ki lehetett mutatni, hogy ennek képződéséhez lényeges a N-atom bázikussága. Ha ezt csökkentették, pl. azzal, hogy a metil-csoport helyett elekt-

Biológiai Alkilezőszerek

A. Gilman, F. S. Philips: Science *63* [1946] 409.



Melphalan

F. Bergel, V. C. E. Burnop, J. A. Stock: J. Chem. Soc. *1955* 1223

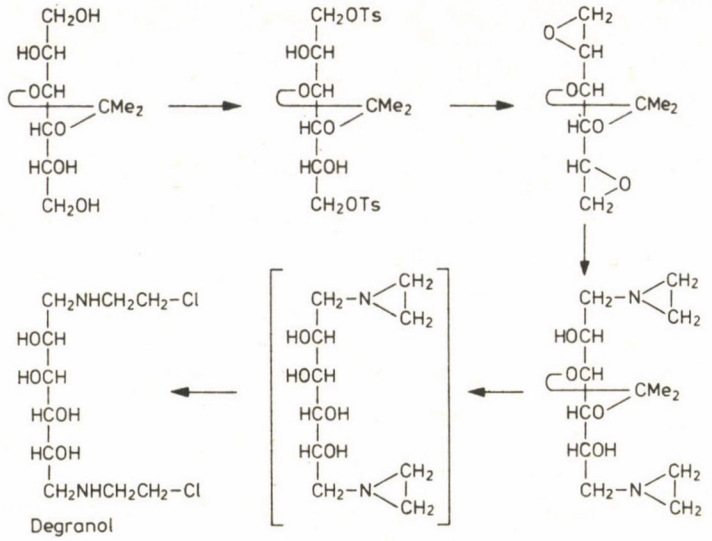
1. ábra

ronszívó szubsztitúenseket alkalmaztak, a hatás csökkent vagy teljesen elmaradt. Ezen tények ismeretében világszerte megindult a nitrogénmustár-származékok, valamint az aziridinvegyületek szintézise, azzal a célkitűzéssel, hogy az eredeti molekula közismert toxicitását csökkentsék. Ilyen meggondolásból szintetizáltak Angliában először olyan anilinmustár származékokat, amelyekhez alifás karbonsav csatlakozott, és ezek viszonylag kedvező hatását úgy sikerült fokozni, hogy az aktív csoport hordozójaként, végül aminosavakat alkalmaztak. A legsikeresebb vegyület kétségkívül a fenilalanin származék volt, melyet később Melphalan névvel forgalomba is hoztak. Ez teremtette meg az úgynevezett „nem testidegen" hordozók elvét, melyet a szerzők először 1955-ben megjelent publikációjukban közöltek. Az évszámot csak azért említettem, mert ugyanebben az évben publikálta VARGHA professzor úr is első átütő sikerét, amelyet a citosztatikus hatású cukorszármazékok szintézise területén elért.

A probléma megközelítése nála is hasonló volt, azaz a citotoxikus-csoportot egy nem testidegen hordozóhoz, nevezetesen cukoralkoholokhoz kívánta kötni.

Ebből a célból a jól ismert 3,4-monoaceton-mannitot diepoxidjává alakítva, majd utóbbit etilén-iminnel reagáltatva előállította az 1,6-bisz-aziridino vegyületet (2. ábra). Ez, bár mutatott citosztatikus hatást, igen toxikus volt, ezért megkísérelte az izopropilidén-csoport szelektív hidrolízisét a vegyület sósavas kezelésével. Ilyenkor azonban az átmenetileg keletkezett termék rögtön továbbreagált és sósavaddíció mellett a megfelelő 1,6-bisz-2-klóretilamino-vegyület keletkezett.

Mint tudjuk, ez a kiváló citosztatikus hatású anyag később Degranol néven forgalomba került és azóta is eredményesen használják egyes rosszindulatú betegségek



L. Vargha: Die Naturwissenschaften *42* [1955] 582.

2. ábra

kezelésénél. Az, hogy a Degranolból nem lett átütő sikerű gyógyszer, nem a molekula hatékonyságán múlt, hanem azon, hogy az illetékesek nem ismerték fel idejében ezen — akkor még egyedülálló — gyógyszer piaci kiaknázásának lehetőségeit.

A Degranol kiemelkedő biológiai tulajdonságai, ha anyagilag nem is hozták meg a megérdemelt sikert, a további kutatás szempontjából döntő jelentőségűeknek bizonyultak, mert ezek alapján indult meg egy széles körű kutatás, mely amellett, hogy számos alapvető szerkezet- és hatás közötti összefüggést tisztázott, újabb és újabb, egyre hatékonyabb citosztatikumok előállításához vezetett.

A hatás—szerkezet közötti összefüggések tanulmányozása során VARGHA professzor úr és munkatársai először a cukoralkohol-hordozó szerepét kívánták tisztázni és ezért olyan analógokat állítottak elő, amelyek a szénlánc hosszában, a királis centrumok konfigurációjában és a hidroxilok védettségében különböztek. A szintetizált analógok biológiai vizsgálatának adataiból következő — az optimális hatás eléréséhez szükséges — törvényszerűségeket lehetett meghatározni:

a) A szénlánc hossza hat szénatomra kell, hogy kiterjedjen, a rövidebb, illetve hosszabb analógok csökkent aktivitással rendelkeztek.

b) A D-mannit konfiguráció a legkedvezőbb, az enantiomer, ill. a többi diasztereomer vegyület toxikusabb vagy kevésbé hatásos.

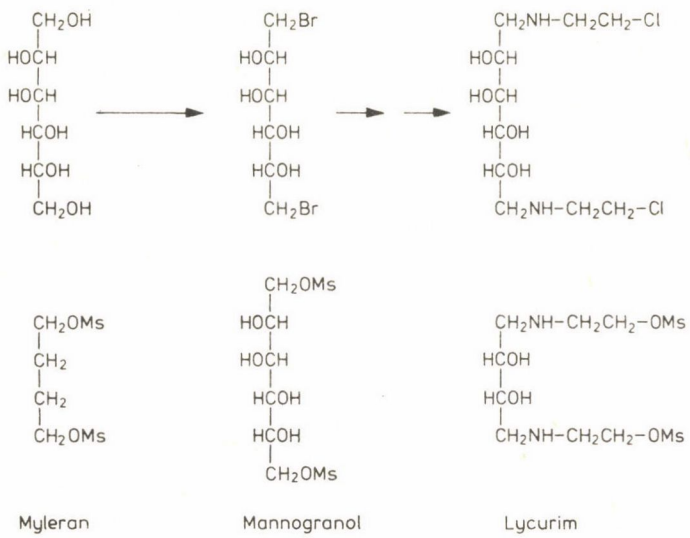
c) A hidroxil-csoportoknak szabadon kell maradniuk. Észterezésük (acetilezésük) a felszívódás csökkentése révén elnyújtja a biológiai hatást, de ugyanakkor gyengíti is. Éter-kötések bevezetése (itt ciklikus izopropilidén, illetve benzilidén származékokat vizsgáltak) a hatás elvesztéséhez vezet. A kutatás második fázisában az

alkilező tulajdonságért felelős csoportokat tették vizsgálat tárgyává és itt a következő eredményekhez jutottak:

a) A halogénatom cseréje brómra nem csökkenti a hatást, a jód származék viszont, a C—I kötés gyors hidrolízise miatt inaktív.

b) Ha a mono-klóretilamino csoportot a „valódi" N-mustárban szereplő biszklóretilamino csoportra cserélték, rendkívül toxikus származékokhoz jutottak.

A Degranol kedvező terápiás tulajdonságait tehát valószínűleg annak köszönheti, hogy, mivel nem valódi N-mustár származék, csökkent toxitású vegyület,



3. ábra

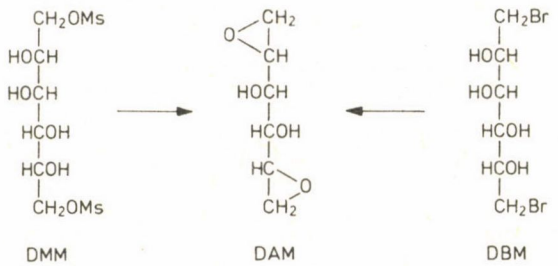
ugyanakkor az 1,6-helyzetű két mono-klóretilamino csoport révén képes keresztkötéseket létrehozni, és így a reduplikáció gátlásán keresztül citosztatikus hatását kifejteni.

A Degranol ipari előállítása természetesen nem követte az eredeti eljárást, hanem egy olcsóbb szintézisutat dolgoztak ki, mely a mannit magas hőmérsékleten, nyomás alatt végzett hidrogénbromidos kezeléssel előállítható, régen ismert 1,6-dibróm-D-mannitból indul ki, majd ezt alakította át több lépésben a kívánt végtermékké (3. ábra). Az intermedierek biológiai vizsgálata hívta fel VARGHA professzor úr figyelmét az 1,6-diszubsztituált-hexitek biológiai jelentőségére, mivel a dibróm-mannit maga is igen kedvező citosztatikus hatással rendelkezett.

Ebben az időben Angliában már ismert volt a Myleran (1,4-dimeziloxi-bután) kedvező leukémiai elleni hatása, ezért VARGHA professzor úr a meziloxi-csoportokat is bevonta az alkilező tulajdonságú vegyületek szintézisébe. Az elsőnek előállított 1,6-dimezil-D-mannit, melyet az angol kutatókkal párhuzamosan szintetizáltunk — igen kedvező rákellenes hatással rendelkezett és ezért „Mannogranol" névvel

törzskönyvezésre is került. A kedvező klinikai eredmények ellenére sem indult azonban meg a vegyület nagy léptékű gyártása, amit részben a molekula körülményes tisztíthatóságával, részben relatív instabilitásával indokoltak.

Amikor a meziloxi-csoportokat a Degranol-típusú vegyületeknél a klóratomok helyettesítésére alkalmazták, kiderült, hogy ezekben az analógokban már nem érvényes a Degranol-sorban megállapított hatás-szerkezet összefüggés, mivel itt a négy szénatomot tartalmazó lánc hossza bizonyult a legkedvezőbbnek. A leghatásosabb



Walker 256 patkány carcinoma ellenes hatás*

	LD_{50}	ED_{90}	LD_{50}/ED_{90}
DMM	2000	200	10
DBM	900	118	7,6
DAM	14	3	4,7

*az adatok mg/kg dózisokra vonatkoznak

L. A. Elson, M. Jarman and W. C. J. Ross:
Europ. J. Cancer 4 617 (1968)

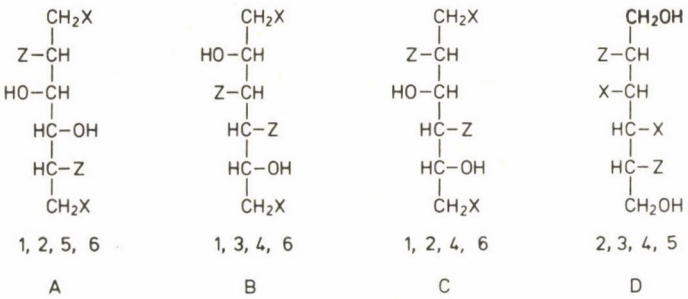
4. ábra

származék, az eritit 1,4-bisz-meziloxietilamino származéka később Lykurim névvel citosztatikumként forgalomba is került.

A dimezil-mannit (DMM) és dibróm-mannit (DBM) kedvező, és egymáshoz igen hasonló biológiai aktivitása felvetette annak lehetőségét, hogy a citosztatikus hatásért tulajdonképpen egy közös intermedier, az elvileg mindkettőből leszármaztatható 1,2 : 5,6-diepoxi származék (DAM) a felelős, és az eredeti molekulák lényegében csak a megfelelő „transzport" alakok szerepét tölti be (4. ábra).

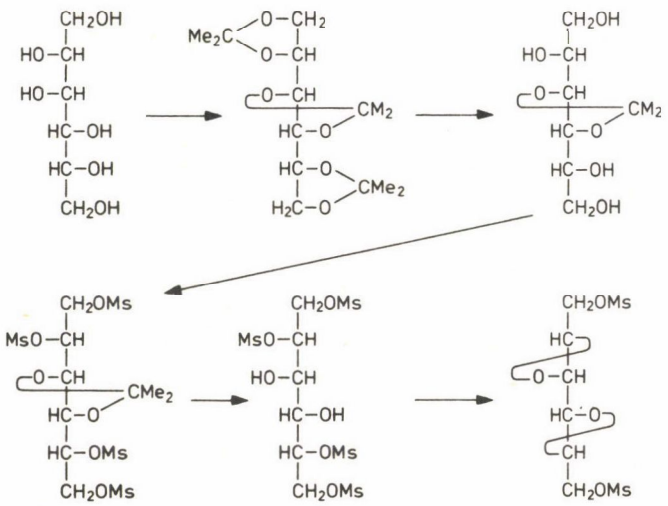
E hipotézist a DAM előállításával először Angliában sikerült valószínűsíteni, mivel utóbbi vegyület majd két nagyságrendel aktívabbnak (de ugyanakkor toxikusabbnak is) bizonyult mindkét eredeti molekulánál. Ennek alapján bizonyítottnak tekintették azt a hipotézist, mely szerint a cukoralkohol-alapú biológiai alkilezőszerek kivétel nélkül „inaktív" transzport alakok és a tulajdonképpeni hatékonyságért a belőlük keletkező aziridin-, illetve epoxi származékok a felelősek.

Mivel a diepoxidok elvileg négy helyen támadható molekulák, bizonyos értelemben tetrafunkcós vegyületeknek tekinthetők. Többek között ez volt az oka annak, hogy célul tűztük ki a különböző tetrafunkcós hexitek szintézisét. Az 5. ábrán látható a D-mannitból gyakorlatilag is előállítható, a biológiailag aktív csoportok elhelyezésében különböző négy izomer. Ezek közül a C-típus kivételével a többi szimmetrikus származék. Az A-típusban a két szabad hidroxilcsoport középen,



5. ábra

egymás szomszédságában, a B-típusban a 2,5-szénatomokon meg a D-típusban a molekula szélén helyezkedik el. Az ebben a vegyületcsaládban előállított első hatásos származék a 1, 2, 5, 6-tetramezil-D-mannit volt, melynek szintézisét a (6. ábra) szemlélteti. A vegyület később Zytostop névvel klinikai kipróbálásra került. A további vizsgálatok itt is bebizonyították, hogy a biológiai hatásért nem maga a tetramezil-

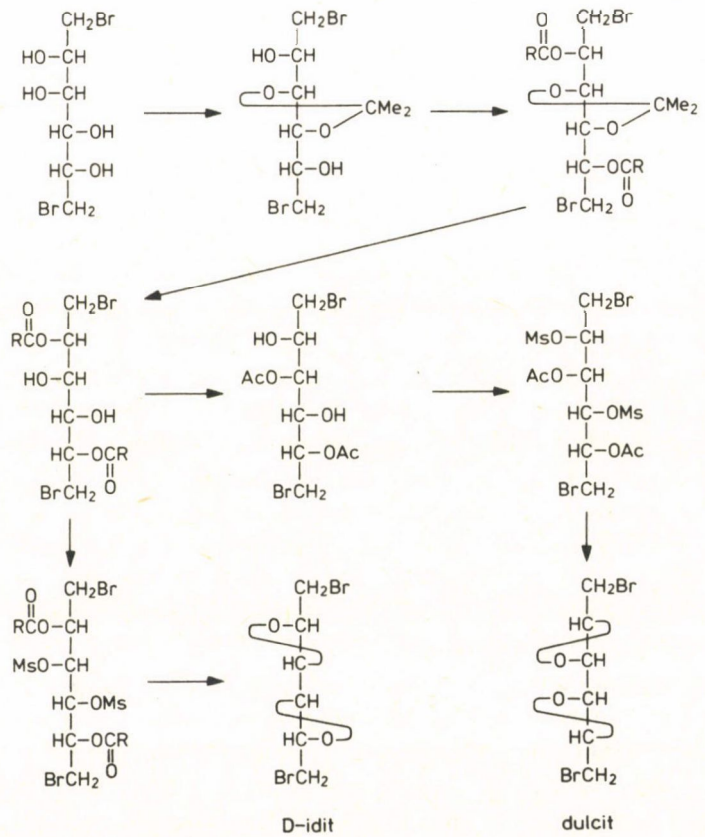


6. ábra

észter, hanem a belőle keletkező 2,3 : 4,5-diepoxid a felelős, mely a szervezetben is keletkező aktív metabolit.

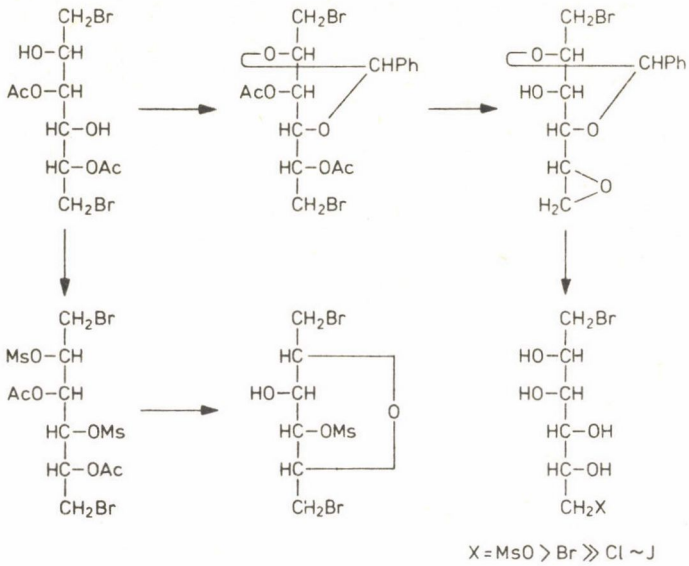
Mivel az előzőekben már említettem a meziloxi- és bróm-csoportok igen hasonló reaktivitását, ebben a vegyület-típusban is meg kellett vizsgálni e citoaktív csoportok szerepét. Ebből a célból 1,6-dibróm-D-mannitból kiindulva a 3,4-izopropilidén származékon át előállítottuk annak 2,5-diészterét, mely azonban az izopropilidén csoport savas hasításakor átrendeződött a megfelelő 3,5-diacetáttá (7. ábra).

Ezt a acilvándorlást a későbbiekben a megfelelő p-nitrobenzoátok alkalmazásával meg tudtuk akadályozni, és így eljutottunk a kívánt L-idit konfigurációjú diepoxidhoz, de az acilvándorlás egyben lehetőséget nyújtott eddig hozzáférhetetlen „aszimmetrikusan" szubsztituált D-mannit származékok szintézisére. Az ezeken keresztül előállított diepoxi-dulcit származék, valamint az előbb említett L-idit konfigurációjú analóg hatása azonban elmaradt a megfelelő 1,6-dimezil-származék hatásától.



7. ábra

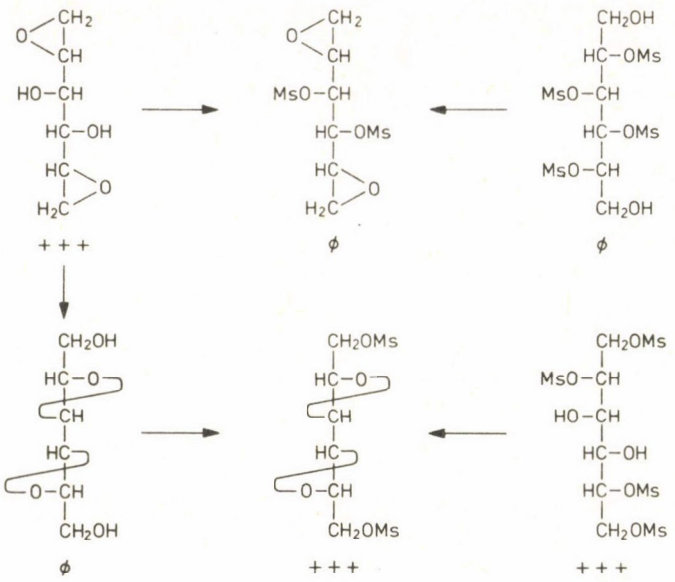
Ha e vegyület szintézisével nem is értük el a remélt kedvező terápiás eredményt, az aszimmetrikus acilvándorlás felhasználásával a 2,4-benzilidén származékon keresztül egy monobróm-monoepoxi-mannithoz jutottunk, melynek terminális epoxigyűrűjét különöbző savakkal felnyitva sikerült olyan D-mannit származékokat előállítani, amelyek 1,6-helyzetben különböző karakterű alkilező tulajdonságú csoportokat tartalmaznak (8. ábra).



8. ábra

Ezek közül a mezil-bróm származék a dibróm-mannitnál kedvezőbb citosztatikus aktivitással rendelkezett, míg a bróm-klór, illetve a bróm-jód származék alig mutatott hatást. Előbbi a C—Cl kötés stabilitására, míg utóbbi a C—I kötés könnyű hidrolízisére vezethető vissza. Az ugyancsak aszimmetrikusan tetraszubsztituált 1,6-dibróm-2,4-dimezil-D-mannit előállítása az acilvándorlási termékből akadályba ütközött, mivel az acetilcsoportok savas hidrolízisekor 1 mól metálszulfonsav kihasadásával egy 2,5-anhidro gyűrű épült be a molekulába, ami a hatás teljes elvesztésével járt. Az így kapott vegyület azonban a későbbiekben kiindulási anyagként fontos szerephez jutott.

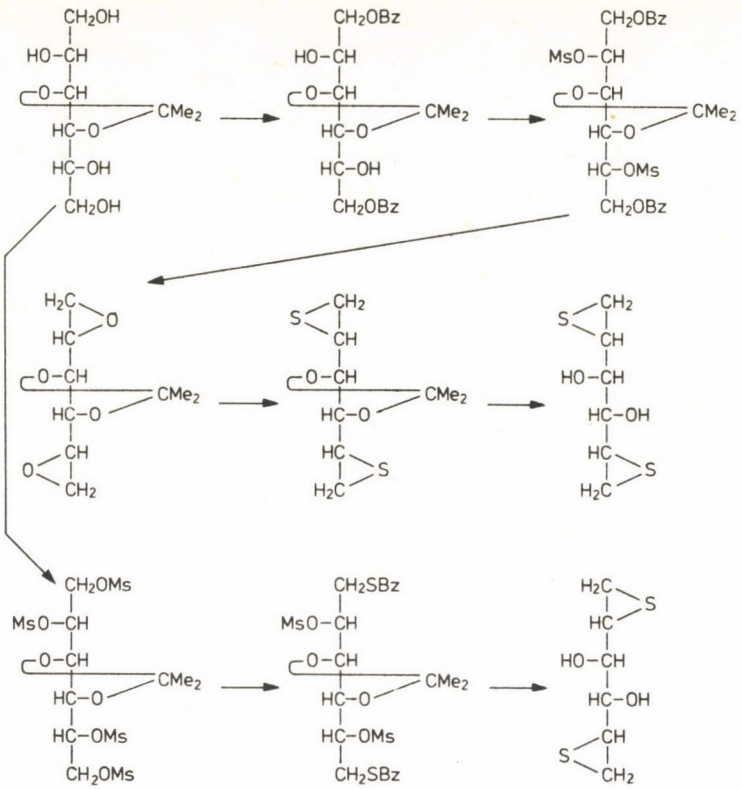
Kutatásainknak ebben a stádiumában sok olyan hatás-szerkezet közötti összefüggést derítettünk fel, melyek okát nem tudtuk megmagyarázni. Ennek egyik példáját a dimezil-diepoxi hexitek segítségével a 9. ábrán mutatom be. Ha a rendkívül erős citosztatikus hatású 1,2 : 5,6-diepoxi-D-mannit szabad hidroxil-csoportjait megmezileztük (vagy a megfeleő tetramezil származékot luggal kezeltük) a keletkezett dimezil-diepoxid teljesen inaktívnak bizonyult. Ugyancsak hatástalan anyaghoz jutottunk akkor is, ha az aktív diepoxidot erős luggal kezeltük, amikor az epoxidok



9. ábra

„befelé" vándoroltak a szénláncon. Ha azonban ezt a biológiailag inaktív együletet mezileztük, a kapott, terminális meziloxi csoportokat tartalmazó származék ismét kedvező citosztatikus hatással rendelkezett. A biológiai hatásnak erre, a látszólag azonos funkciós csoportoknak a molekulán belüli elhelyezkedésétől való függésére, csak sokkal később kaptunk elfogadható magyarázatot, amire előadásomban még ki fogok térni.

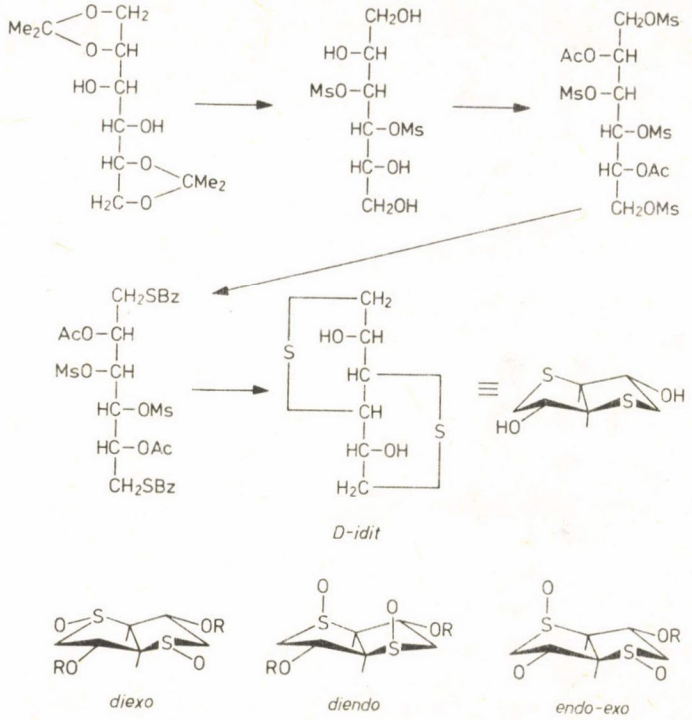
Mivel az 1,2: 5,6-diepoxi-mannit az egyik legerősebb hatású citosztatikum, a kedvezőtlen toxicitási tulajdonságok csökkentése végzett VARGHA professzor úr a továbbiakban az analóg diepitio vegyületek szintézisét tűzte ki célul. A 10. ábrán bemutatott két izomer egyben a két lehetséges szintézisutat is szemlélteti. Az egyik lehetőség a védett diepoxid oxirán gyűrűinek inverzió közbeni átalakítása epitio gyűrűkké, majd a védőcsoport szelektív eltávolítása. A másik lehetőség tioészter csoportok bevitele a molekulába, amelyek dezacilezés után a velük szomszédos kilépő-csoportok eliminációja közben bezárták a kívánt epitio gyűrűket. Az így előállított, különböző konfigurációjú hexit-származékok biológiai aktivitása elmaradt az analóg diepoxidokétől. Ennek valószínűleg elsősorban az az oka, hogy bár e vegyületek is jól oldódnak vízben, abból polimerizáció következtében viszonylag gyorsan ki is válnak. Ez a folyamat nyilván az élő szervezetben is lejátszódik, így az alkilezésre képes molekuláknak valószínűleg csak egy tört része jut el arra a helyre, ahol biológiai aktivitását ki kellene, hogy fejtse. A gyenge biológigi hatás okainak vizsgálatánál azonban egy további bizonytalansági faktort jelentett az a tény, hogy az akkori viszonylag korlátozott szerkezetkutatási lehetőségeink segítségével nem tudtuk a vegyületek szerkezetét egyértelműen meghatározni. Felmerült ugyanis annak a



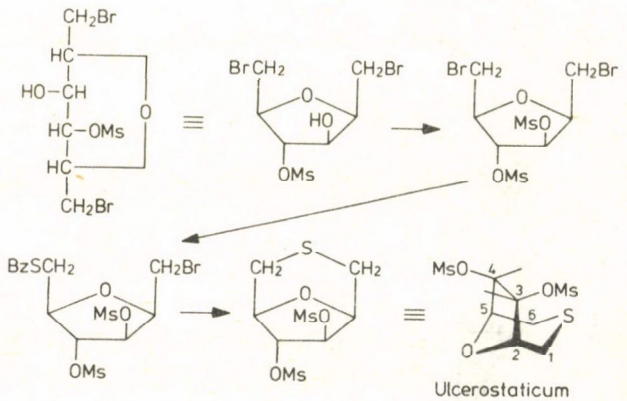
10. ábra

lehetősége, hogy átrendeződés következett be, és nem az epitio vegyületek, hanem a velük izomer, tetrahidrotiofén gyűrűket tartalmazó, 1,4 : 3,6-bisz-tioanhidro származékok keletkeztek. E probléma tisztázása végett került sor ezen izomerek célzott szintézisére amelyet a 11. ábrán a D-idit konfigurációjú származék példáján mutatok be.

Az így előállított vegyületek minden tulajdonságukban különböztek az izomer diepitio származékoktól, így előbbiek szerkezetét megnyugtató módon tisztázni lehetett. Bár a ditioanhidro vegyületek nem rendelkezdtek biológiai aktivitással, megvizsgáltuk kémiai átalakíthatóságukat és ennek során előállítottuk bisz-szulfoxid-jaikat is. Mivel e reakcióban két izomert sikerült elkülöníteni, azok műszeres szerkezetfelderítéséhez szükségünk volt egyszerűbb modellvegyületekre. Ebből a célból a 8. ábrán bemutatott 1,6-dibróm-2,5-anhidro-D-szorbit származékot alakítottunk át a megfelelő, merev térszerkezettel rendelkező „tioxán" származékká (12. ábra). Utóbbi vegyület a biológiai vizsgálatok során erős gyomorfekélygátló hatást mutatott, mivel jelentősen csökkentette a gyomorsav szekrécióját. Ezen váratlan biológiai hatás megjelenése indokolttá tette a hatás-szerkezet közötti összefüggések vizsgálatát ebben a vegyületcsoportban is. A hatásért felelős szerkezeti elemek

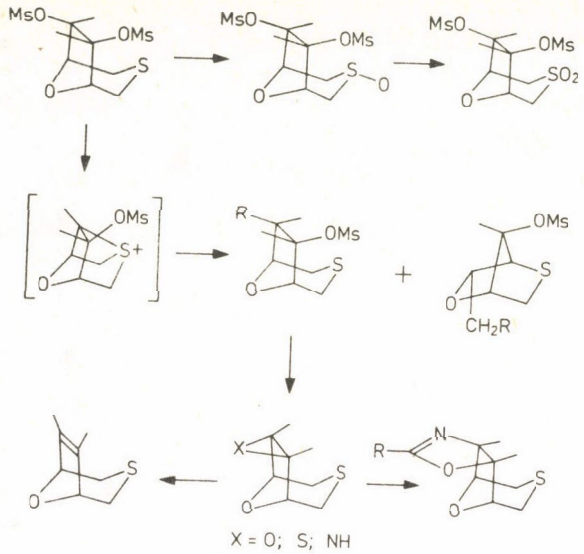


11. ábra

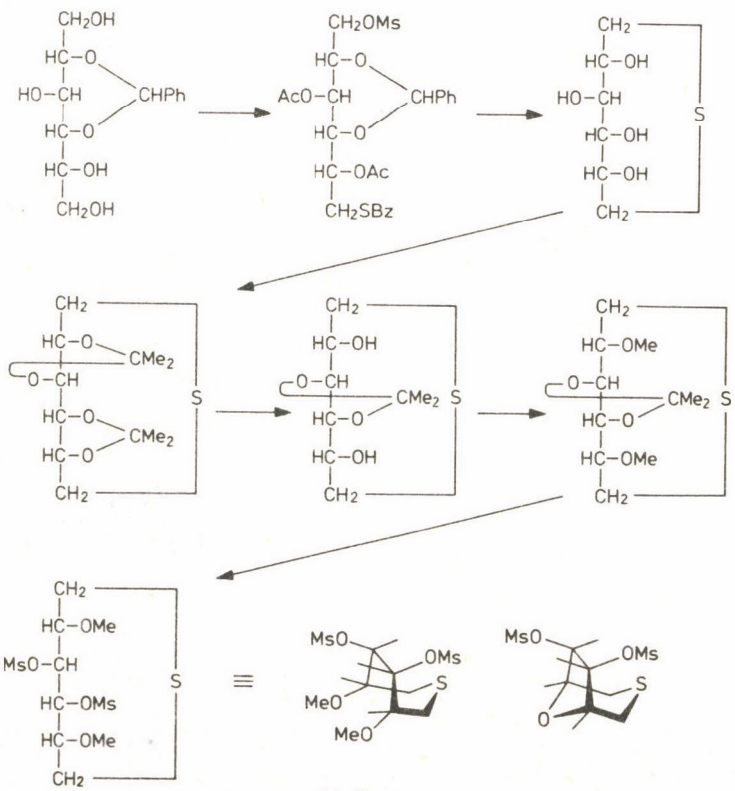


12. ábra

meghatározása végett először a kénatom szerepét tanulmányoztuk, de ennek oxidációja a hatás elvesztésével járt (13. ábra). Ugyanezt tapasztaltuk akkor is, amikor egy vagy mindkét meziloxi-csoportot szubsztituáltuk, illetve különböző heterogyűrűket alakítottunk ki helyükön.



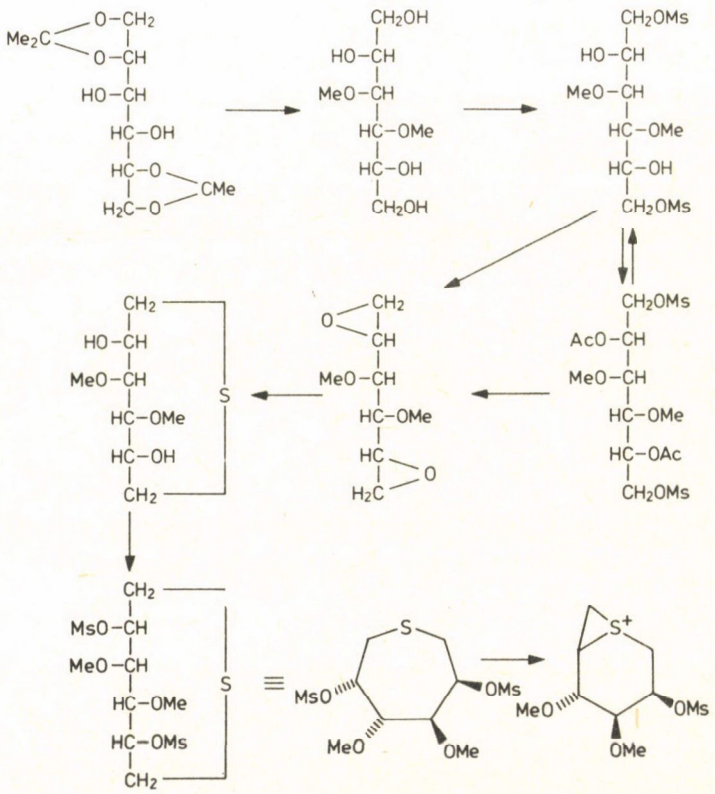
13. ábra



14. ábra

Az utolsó szerkezeti elem, melynek szerepe tisztázásra várt a 2,5-helyzetű éterkötés volt. Mivel ezt a végtermékben a molekula többi csoportjának károsodása nélkül nem lehet hasítani, egy új szintézist kellett kidolgozni a megfelelő „nyitott" analóg előállítására. Hogy ennek polaritása lehetőleg ne térjen el lényegesen a hatékony molekuláétól, nem a szabad hidroxilos, hanem a megfelelő 2,5-dimetoxi származék szintézisét tűztük ki célul, mely változatlanul éterkötéseket tartalmaz az anhidrogyűrű helyén. A vegyület szintézisét az ismert 2,4-benzilidén-D-szorbitból kiindulva hat lépésben valósítottuk meg (14. ábra), és a kapott végtermék körülbelül ugyanolyan gyomorfekélygátló hatással rendelkezett, mint az áthidalt gyűrűs tioxán származék. Ezen az eredményen felbuzdulva célul tűztük ki a kétféle (meziloxi és metoxi) csoport helycseréjét a molekulában, azaz annak az izomernek a szintézisét, mely a két metoxicsoportot középen (3,4-helyzetben) és a két meziloxi-csoportot a szélén (2,5-helyzetben) tartalmazza.

E vegyület szintéziséhez az 1,2 : 5,6-diaceton-D-mannitot használtuk kiindulási anyagként (15. ábra), melyet a megfelelő 1,6-dimezil-2,5-dimetil származékán keresztül alakítottunk át a kívánt célvegyületté. Utóbbi azonban nem váltotta be a hozzá fűzött reményeket, mert alig mutatott gyomorfekélygátló hatást. Ez valószínű-

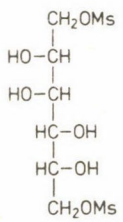


15. ábra

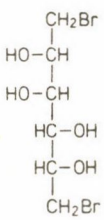
leg nagyfokú reaktivitásának és az azzal együttjáró instabilitásának tudható be. A vegyület ugyanis már szobahőmérsékleten bomlik metánszulfonsav eliminációjával, ami a gyűrűben lévő kénatom közelségével magyarázható. Ez, episzulfonium kation képzésén keresztül katalizálja a vegyület bomlását.

A szintézis intermedierjeinek biológiai vizsgálata során azonban kiderült, hogy a dimezil-dimetil-mannit igen kedvező citosztatikus hatással rendelkezik, és ebből a szempontból jelentősen felülmúlja az összes eddig ilyen indikációval intézetünkben előállított cukoralkohol-származékot. A biológiai adatok összevetéséből (16. ábra) egyrészt látszik a rendkívül kedvező terápiás index, mely i.p. adagolás mellett közel egy nagyságrenddel jobb a dimezil-, illetve dibróm-mannit megfelelő értékénél, valamint az a meglepő tény is, hogy a vegyületből előállított diepoxid messze elmarad tőle hatékonyságában.

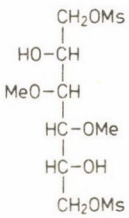
Ez egyben azt is jelenti, hogy ebben a vegyületcsoportban nem érvényes az eddig általánosan elfogadott hipotézis, mely szerint a biológiai alkilező hatású cukoralkohol-származékok aktivitásukat mindig diepoxidjaikon mint aktív metabolitokon keresztül fejtik ki. E látszólagos anomália magyarázatához a diepoxid kémiai viselkedésének a tanulmányozása segített hozzá bennünket. Amikor ugyanis az anyag hidrogénbromidos kezelésével elő akartuk állítani a megfelelő 1,6-dibróm-3,4-dimetil-D-mannitot, a várakozással ellentétben csak egy monobróm-2,5-anhidro-származékot tudtunk izolálni. Ez a reakció a vegyület konformációanalízisével könnyen megmagyarázható. Feltételezhető ugyanis, hogy az oldatban egyébként kedvező „cikk-cakk" konformáció a 3,4-helyzetű, viszonylag nagytérkitöltésű metoxi-csoportok jelenléte miatt energetikailag kedvezőtlenné válik, és emiatt a molekula egy „sarló" alakot vesz fel, melyben e két csoport térbelileg távol helyezkedik el egymástól (17. ábra). Ha ebben a konformációban következik be az egyik epoxid gyűrű hasítása hidrogénbro-



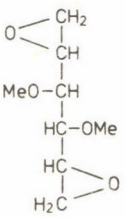
DMM



DBM



diMeDMM



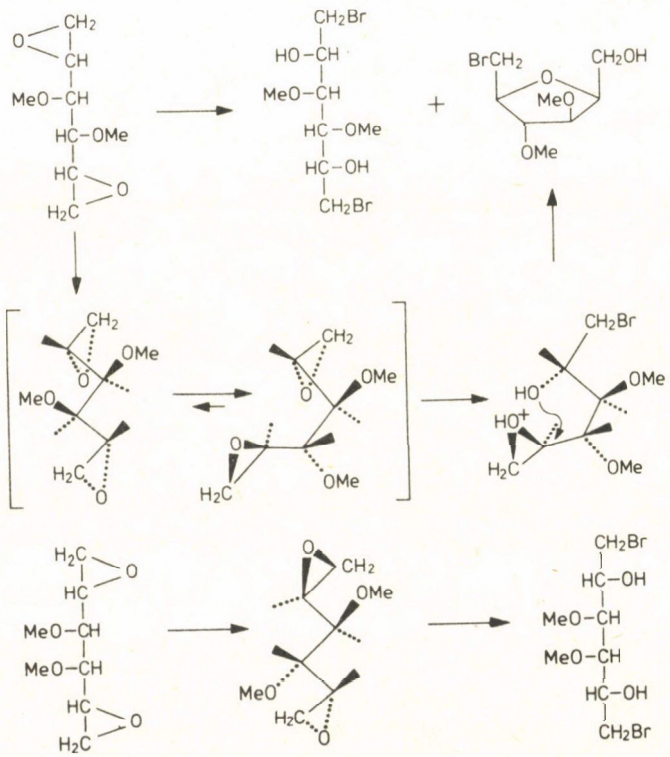
diMeDAM

		DMM	DBM	diMeDMM	diMeDAM
LD_{50}	ip	2900	1700	1000	1000
	po	5000	2000	1000	~1000
ED_{50}	ip	500	490	20	~1000
	po	600	170	70	~1000
TI	ip	5,8	3,5	50	~1
	po	8,4	11,7	15,7	~1

16. ábra

middal, a képződő hidroxilcsoport térbelileg közel kerül a második epoxid-gyűrűhöz, így annak protonálódásakor intramolekuláris támadás következik be, amely a 2,5-anhidro gyűrű kialakulásához vezet. E hipotézist azzal is alá tudtuk támasztani, hogy az analóg dulcit konfigurációjú származék, amely „cikk-cakk" konformációjában a két metoxi-csoportot kedvező, transz-térállásban tartalmazza, hidrogénbromidos kezeléskor kvantitatíve a várt 1,6-dibróm származékká alakul. A biológiai vizsgálatok is összhangban voltak előbbi hipotézissel, ugyanis a dulcit konfiguráció esetén a dibróm és a diepoxi származék aktivitása között nem találtak lényeges különbséget.

Az előbb elmondottak arra is választ adtak, hogy a korábban említett diepoxi-dimezil-hexitek esetén (9. ábra) miért van drasztikus különbség a különböző szerkezeti izomerek között. A terminális epoxid gyűrűket tartalmazó 3,4-dimezil származék ugyanis konformációját tekintve azonosan fog viselkedni a 3,4-dimetil származékkal, hiszen a meziloxi és metoxi csoportok térigénye nem különbözik lényegesen. Ennek megfelelően ez a vegyület sem képes bifunkciós alkilezésre, hanem csak egy monoszubsztituált 2,5-anhidro vegyület képzésére, amely biológiailag inaktív. Ezzel szemben a terminális meziloxi csoportokat tartalmazó izomerben a középütt elhelyezkedő epoxi-csoportok nem gátolják a molekula szabad rotációját, így felveheti a keresztkötések létesítéséhez szükséges nyújtott alakot.



17. ábra

Az eddig elmondott példákkal illusztrálni kívántam VARGHA professzor úr kutatási koncepciójának helyességét, amely a gyakorlati célkitűzések szem előtt tartásával végzett kutatások mellett a szintetikus munka közben felmerülő elméleti problémák megoldásának ugyanolyan fontosságot tulajdonított. Ennek volt köszönhető, hogy a citosztatikumok kutatása során a szerkezet-felderítéséhez szükséges modellvegyületek előállításakor eljutottunk egy eddig ismeretlen típusú gyomorfekélygátló hatású vegyületcsaládhoz, majd az itt, a hatás-szerkezet közötti összefüggések tisztázása során végzett kutatás vezetett el bennünket egy minden eddiginél hatásosabb citosztatikum felfedezéséhez. Utóbbi segítségével nem csak a hatásszerkezet összefüggésekre eddig felállított hipotéziseket lehetett és kellett korrigálni, hanem a hatásmechanizmusok újabb, fontos tényezőinek tisztázásával új perspektívák nyíltak meg a rosszindulatú betegségek kemoterápiás kezelése előtt.

Tisztelt hallgatóság, előadásomban igyekeztem azt az utat felvázolni, amely VARGHA professzor úr nyitott meg előttünk a Degranol felfedezésével, és amelyen oly soká vezetett bennünket, szeretettel bátorítva szárnypróbálgatásainkat. Tőle tanultuk meg a tudományos gondolkodásmódot, az elméleti és gyakorlati problémák kölcsönös tiszteletét és megbecsülését, a pontos, precíz munkát és a közlemények fogalmazásának kristálytiszta logikáját. Mindannyian, akik közvetlenül vagy közvetve munkatársai voltunk, szeretettel és tisztelettel gondolunk rá, mert a szakma szeretetére, a tudomány feltétlen tiszteletére és a megalkuvást nem ismerő kutatói magatartásra, nem hangzatos szólamokkal, hanem saját példamutató életével nevelt bennünket. Büszkén valljuk magunkat tanítványainak és a ránk hagyott talentumokkal igyekszünk az Ő szellemében sáfárkodni.

Végül álljon itt azoknak a névsora, akik részben a vegyületek szintézisében voltak VARGHA professzor úr közvetlen munkatársai (első oszlop), részben e vegyületek biológiai vizsgálatával járultak hozzá a munka sikeréhez (második oszlop).

FEHÉR ÖDÖN	BALÓ JÓZSEF
HORVÁTH PIROSKA	CSÁNYI ENDRE
HORVÁTH TIBOR	DUMBOVICH BORIS
KASZTREINER ENDRE	ECKHARDT SÁNDOR
KUSZMANN JÁNOS	KELLNER BÉLA
LENDVAI JÓZSEFNÉ	KENDREY GÁBOR
MERÉSZ MAGDOLNA	NÉMETH LÁSZLÓ
NÓGRÁDI TAMÁS	SELLEI CAMILLO
SOHÁR PÁL	TOLDY LAJOS

A kémikusok közül kiemelném Dr. HORVÁTH TIBOR nevét, aki nemcsak VARGHA professzor úr egyik legrégibb munkatársa volt, de az ő nevéhez fűződik a Zytostop és a Lycurim felfedezése is. Az orvosok közül Dr. CSÁNYI ENDRE és Dr. DUMBOCH BORIS intézetünkön belül voltak VARGHA professzor úr munkatársai, míg a többiek különböző klinikák és intézetek vezetőiként kapcsolódtak be a munkába.

KUSZMANN JÁNOS

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA 1984. ÉVI KÖZGYŰLÉSE KERETÉBEN TARTOTT OSZTÁLYÜLÉS ELŐADÁSAI
1984. MÁJUS 9.

FONTOSABB IRÁNYZATOK A SZÉNHIDRÁT-TARTALMÚ ANTIBIOTIKUMOK KÉMIÁJÁBAN

SZTARICSKAI FERENC
(MTA Antibiotikum Kémiai Tanszéki Kutatócsoport, Debrecen)

A magyar antibiotikum kutatás és termelés területén dolgozók nevében szeretném megköszönni a Természettudományi Főosztály és a Szerves Kémiai Szakbizottság vezetőségének, hogy ez alkalommal és ezen a helyen lehetőséget biztosítottak arra, hogy a hazai antibiotikum kutatás helyzetéről néhány szót ejtsünk.

Az elmúlt években a biotechnológiai eljárások fejlesztése és ezen belül az antibiotikumok termelése — a világméretű regresszió ellenére is — változatlanul felfelé ível. Úgy gondolom ezt manapság csak kevés területen mondhatjuk el. Pedig az új antibiotikumok előállítása interdiszciplináris kutatási feladat, amely a mikrobiológus, a bioengineer, a vegyész, a gyógyszerész, a farmakológus és a klinikus szakember jól összehangolt, tervszerű együttműködését igényli. Sajnos, azt is meg kell mondanom, hogy Magyarországon az említett szakembereknek nincs olyan közös fórumuk, ahol az antibiotikumok kutatásával, gyártásával kapcsolatos eredményeiket, problémáikat megbeszélhetnék.

Ezt a hiányosságot felismerve, az elmúlt években a DAB Gyógyszer- és Vegyipari Munkabizottsága már több alkalommal szervezett antibiotikum kutatási konferenciát, így 1980-ban „Kefalosporinok kutatásának aktuális problémái" címmel. Ennek tapasztalatait felhasználva, az OKKFT keretében indította el a BIOGAL Gyógyszergyár — mint az antibakteriális, antifungális és antivirális szerek rendszergazdája — nagyszabású kefalosporin kutatási programját. Az 1981—1983 között elért kutatási eredmények érzékeltetésére megemlítem, hogy a legkülönbözőbb hazai kutatóhelyek (BIOGAL Gyógyszergyár, BME Szerves Kémiai Tanszék, Gyógyszerkutató Intézet, KLTE Szerves Kémiai Tanszék, Központi Kémiai Kutató Intézet stb.) bevonásával ezideig 276 új kefalosporin analogon készült, amelyből a farmakológiai screening első rostáján 10 vegyület akadt fenn, illetve ennyit javasoltak további vizsgálatokra. A kutatási programnak ma még csak a derekánál tartunk, ezért könnyelműség lenne a fenti adatokból bármilyen messzemenő következtetést levonni. E témával kapcsolatban ezideig négy szabadalmi bejelentés született, melyről — érthető módon — a nagy nyilvánosság előtt ma még nem beszélhetünk.

Ezért jelen előadásommal az antibiotikum kutatásnak egy másik, rendkívül dinamikusan fejlődő területére, a szénhidrát-tartalmú antibiotikumokra szeretném irányítani szíves figyelmüket. Ennek most különösen az ad aktualitást, hogy az elmúlt

évben ünnepeltük a nagy magyar szénhidrátkémikus ZEMPLÉN GÉZA születésének 100. évfordulóját. A magyar szénhidrátkémiai kutatások megbecsülését és rangját tükrözi, hogy tavaly a II. Európai Szénhidrátkémiai Konferenciának* házigazdái lehettünk.

A szénhidrát-, glikozid típusú antibiotikumok kutatása világszerte fénykorát éli és jelentősen hozzájárul a szénhidrátkémia fejlődéséhez, új reneszánszának kibontakozásához. Ebben különösen fontos szerepet töltöttek és töltenek be a dezoxi-aminocukrok. Tankönyveinkből megtanultuk, hogy az első dezoxi-aminocukrot, a D-glükózamint (chitozamint) LEDDERHOSE több mint száz évvel ezelőtt izolálta a tengeri rákpáncél savas hidrolizátumából. Azt azonban már csak kevesen tudják, hogy a különböző szénhidrát-tartalmú antibiotikumok szerkezetfelderítése során — az elmúlt négy évtizedben — csupán a monoamino-mono-, di- és tridezoxi-hexozokat tekintve több mint félszáz vált ismertté. Ezek száma menten az ötszörösére ugrik, ha hozzászámoljuk még a szintetikus úton előállított analogonokat is. Természetesen ez eddig csak az „érem" egyik oldala. A másik oldalon ott vannak a fermentációs úton előállított szénhidrát-tartalmú antibiotikumok tonnái. A harmadik és leginstabilabb oldalán pedig ott sorakoznak a kereslet és kínálat által megszabott világpiaci áringadozások, a gazdaságosság és a szabadalomjogi kérdések.

Valószínűleg igaza lehetett a Nobel-díjas E. CHAIN professzornak, amikor azt mondta: „a kefalosporin azért lett jó üzlet, mert jók voltak a jogászaik".

A szénhidrát típusú antibiotikumok szerkezeti sajátságait figyelembe véve az 1. táblázatban feltüntetett I—VII főbb csoportokba sorolhatók. A magyar gyógyszeripar által termelt antibiotikumokat, a hazai kutatási tradíciókat és lehetőségeket, továbbá a felhasználási igényeket mérlegelve elsősorban a III—V csoportra szeretném felhívni a figyelmet. Esetünkben, mindhárom témacsalád között a kapcsolatot a dezoxi-aminocukrok szolgáltatják.

A szénhidrát-tartalmú antibiotikumok legnépesebb csoportját az aminoglikozidok képezik.** Az elmúlt negyven év alatt ez a csoport több mint kétszáz, új képviselővel gazdagodott, melyekből napjainkig két és félezer analogont állítottak elő. Az első, történelmi jelentőségű és ma is használatos aminoglikozid-antibiotikumot a sztreptomicint WAKSMAN és mtsai (1944) fedezték fel, akit 1952-ben Nobel-díjjal tüntettek ki. A sztreptomicin totálszintézisét az UMEZAWA-csoport (1974) oldotta meg. Ezt követte a neomicin, amely a sztreptomicinnél lényegesen toxikusabb vegyület, szájon át szedve nem szívódik fel, ezért főleg műtétek előtt bélfertőtlenítésre alkalmazzák.

Újabban a BIOGAL Gyógyszergyár *Exuter* és *Neomast* néven neomicin tartalmú állatgyógyászati készítményt forgalmaz.

Az aminoglizozid-antibiotikumoknak strukturális és gyakorlati szempontból legjelentősebb képviselőit az úgynevezett pszeudo-triszacharid típusú vegyületek

* 2nd European Symposium on Carbohydrates and Glycoconjugates, Budapest, 1983. aug. 9—12.

** SZTARICSKAI F., BOGNÁR R.: Kutatási irányzatok az aminoglikozid-antibiotikumok kémiájában. Kémia Újabb Eredményei (szerk.: Csákvári B.), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1984, *62* (megjelenés alatt).

1. táblázat

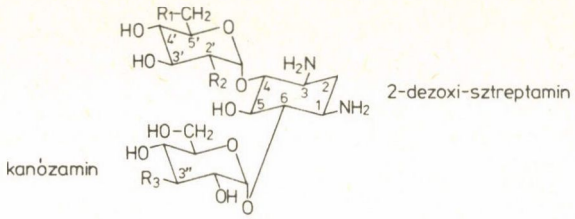
Fontosabb szénhidrát, glikozid típusú antibiotikumok csoportosítása

I. *Egyszerű szénhidrátok és származékaik.*
Pl. nojirimicin, prumicin, sztreptozoticin stb...
II. *Di-, oligo- és poliszacharidok*
Pl. izomaltóz, 2- és 4-amino-trehalóz, everninomicinek, mannánok stb...
III. *Makrolid antibiotikumok*
1. Nem polien-makrolidok
Pl. eritromicin, oleandomicin, dezertomicin, primicin stb...
2. Polien-makrolidok
Pl. nisztatin, B-amfotericin, perimicin stb....
IV. *Amino-glikozid antibiotikumok*
1. Oligoszacharid típusú aminoglikozidok
Pl. sztreptomicinek, neomicinek, lividomicinek stb...
2. Pszeudo-oligoszacharid képviselők
Pl. ribosztamicin, kanamicinek, tobramicin, gentamicinek stb. ...
V. *Glikopeptid antibiotikumok*
1. Bleomicin-csoport
Pl. bleomicinek, pepleomicin stb...
2. Vankomicin-csoport
Pl. vankomicin, risztomicin (risztocetin), aktinoidin, avoparcin stb...
VI. *Antraciklin-glikozid antibiotikumok*
Pl. adriamicin, daunomicin, karminomicin stb...
VII. *Nukleozik antibiotikumok*
1. Purin-nukleozidok
Pl. puromicin, angusztmicinek, kordicepin stb...
2. Pirimidin-nukleozidok
S-blaszticidin, amicetin, polioxinok stb...
3. C-nukleozidok
Pl. sowdomicin, oxazinomixin stb...

között találjuk. Közülük is magasan kiemelkednek a kanamicinek és a tobramicin (1. ábra). A kanamicinek közös szerkezeti vonása, hogy a 2-dezoxi-sztreptamin C—6 hidroxilját α-kötéssel a 3-amino-3-dezoxi-D-glükóz (a kanózamin) glikozilezi. Eltérés csak a C—4-es hidroxil-csoporthoz kapcsolódó cukorrészen található. Ez az A-kanamicinben 6-amino-6-dezoxi-D-glükóz, amelyet a B-kanamicinben 2,6-diamino-2,6-didezoxi-D-glükóz, a C-kanamicinben pedig 2-amino-2-dezoxi-D-glükóz helyettesít. A tobramicin pedig nem más mint a B-kanamicin C—3′ dezoxi-származéka. A dolog pikantériája az, hogy B-kanamicinből kiindulva a tobramicint a kémikusok hamarabb állították elő, mielőtt azt STARK és mtsai (1967) a nebramicin-komplex 6-os faktoraként megtalálták.

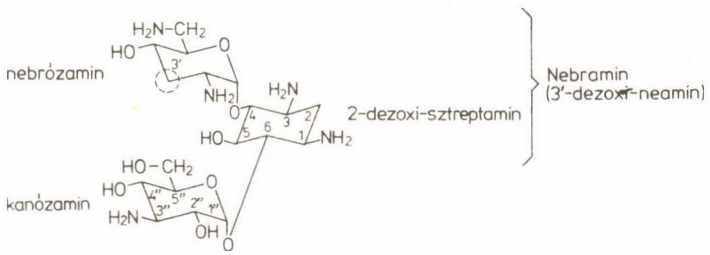
Ez azonban a fermentációs úton történő nagyüzemi előállítás mellett ma már csak elméleti jelentőségű. Ezideig a világon csak az Eli Lilly and Co. (USA) és a BIOGAL Gyógyszergyár termel tobramicint, amely *Brulamycin* néven került forgalomba hazánkban. Széles antibakteriális spektruma következtében — amely a gentamicin rezisztens kórokozókra is kiterjed — gyakorlati felhasználása egyre nagyobb tért hódít. Ezt példázta a közelmúltban Debrecenben rendezett szimpózium is*

* BIOGAL Brulamycin Szimpózium, Debrecen, 1984. ápr. 26—27.



Kanamicinek

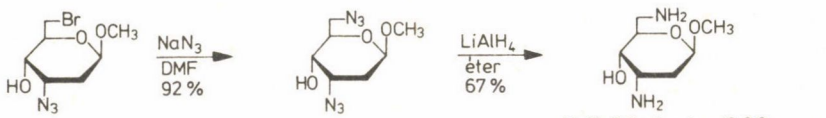
Név	R_1	R_2	R_3
A-kanamicin	NH_2	OH	NH_2
B-kanamicin	NH_2	NH_2	NH_2
C-kanamicin	OH	NH_2	NH_2
NK-1001	NH_2	OH	OH
NK-1012-1	NH_2	NH_2	OH



Tobramicin
(3'-dezoxi-B-kanamicin)

1. ábra. A kanamicinek és a tobramicin szerkezete

A tobramicin az egyik legexportképesebb antibiotikumunk a világpiacon ma még igen jó áron értékesíthető. Szabadalmi védettsége néhány év múlva lejár és ahhoz, hogy konjunkturális lehetőségeinket megőrizzük, mielőbb új készítménnyel kellene színre lépnünk. Ilyen megfontolások alapján gondoltunk a tobramicin nebrózamin (3-dezoxi-C-neozamin) egységének módosítására. Metil-3-azido-6-bróm-2,3,6-tridezoxi-*β*-D-*ribo*-hexopiranozidból kiindulva a 2. ábrán feltüntettek szerint két lépésben, jó

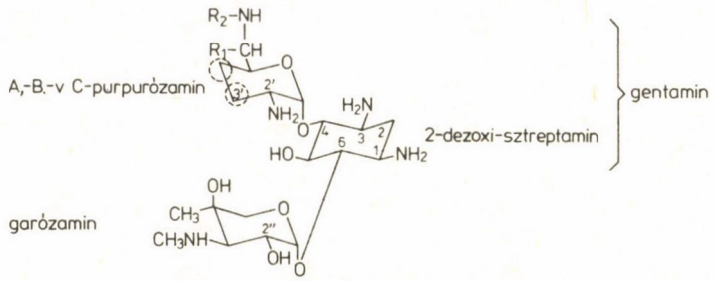


Metil-3,6-diamino-2,3,6-
tridezoxi-β-D-ribo-hexopiranozid

2. ábra. A metil-nebrozaminid szerkezeti izomerének szintézise

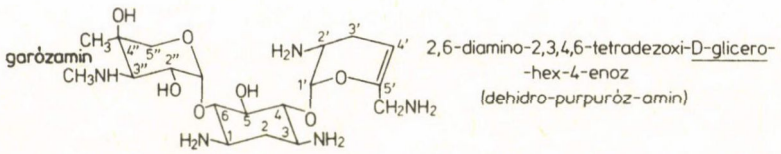
hozammal sikerült előállítanunk a metil-3,6-diamino-2,3,6-tridezoxi-β-D-*ribo*-hexopiranozidot. Ez esetben tehát a C—2-es amino- és C—3-as dezoxi-funkciót felcseréltük.

Az aminoglikozid-antibiotikumok gazdaságos előállításának (sok más tényező mellett) egyik nagy problémája, hogy a termelő mikroorganizmusok a biológiailag aktív komponensek egész arzenálját bioszintetizálják. Így például a tobramicin mellett B-kanamicin és apramicin is képződik. A vegyész izolációs nehézségeinek érzékel-



Gentamicinek

Név	R_1	R_2
C_1-gentamicin	CH_3	CH_3
C_2-gentamicin	CH_3	H
C_{1a}-gentamicin	H	H



Sziszomicin

3. ábra. A gentamicinek és a sziszomicin szerkezeti felépítése

tetésére talán elegendő megemlíteni, hogy a Gyógyszerkutató Intézet munkatársainak a 3. ábrán látható C_1-, C_{1a}- és C_{2a}-gentamicint ötven komponensű elegyből kellett izolálni, melyet a Chinoin Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára (Budapest) állít elő és forgalmaz.

A 3. ábrán látható sziszomicin pedig azon kevés antibiotikumok közé tartozik, melynek biológiai aktivitása a rickettsiákra is kiterjed. Ezek után bárki mondhatná, hogy ez a kis ország igen szép eredményeket ért el az aminoglikozid-antibiotikumok gyártása terén. Az üzemi kollégák azonban jól tudják, hogy egy adott termelési szint fenntartásáért újra és újra meg kell küzdeni. Valószínűleg a génsebészeti technológia ezen a területen is jelentős változásokat fog majd eredményezni.

A gyakorló orvos pedig betegei ágyánál egy másik súlyos gonddal, a rezisztencia kialakulásával találja magát szemben nap mint nap. A rezisztencia kétféle módon alakulhat ki. Egyrészt a baktériumok mutációja, másrészt a klinikai anyagból izolált kórokozók extrakromoszomális enzimjei útján.

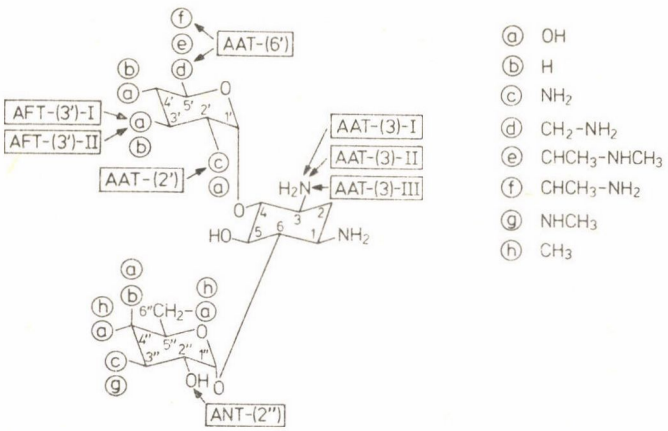
Az antibiotikum molekula

a) hidroxilcsoportjai adenileződnek (sztreptomicinek, bluenzomicinek)

b) foszforileződnek (neomicinek, paromomicinek, lividomicinek)

c) primer aminocsoportjai részben (B-kanamicin) vagy teljesen (gentamicinek) acetileződnek.

Vagyis az enzim az antibiotikumokat úgy módosítja, hogy többé nem képesek a targethez (receptorhoz) lekötődni és gátlóhatásukat kifejteni. Jelen ismereteink szerint



Aminoglikozid-acetil-transzferáz enzimek: AAT-(3)-I, AAT-(3)-II, AAT-(3)-III, AAT-(2'), AAT-(6')

Aminoglikozid-foszfor-transzferáz enzimek: AFT-(3')-I, AFT-(3')-II és AFT-(5")

Aminoglikozid-nukleotidil-transzferáz enzim: ANT

Antibiotikum neve	Szubsztituensek helyzete						
	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-3"	C-4"	C-6"
A-kanamicin	OH	OH	OH	CH_2NH_2	NH_2	OH; H	OH
Tobramicin	NH_2	H	OH	CH_2NH_2	NH	OH; H	OH
C_1-gentamicin	NH_2	H	H	$CHCH_3$-$NHCH_3$	$NHCH_3$	CH_3; OH	H
C_2-gentamicin	NH_2	H	H	CH_2NH_2	$NHCH_3$	CH_3; OH	H
C_{1a}-gentamicin	NH_2	H	H	$CHCH_3$-NH_2	$NHCH_3$	CH_3; OH	H

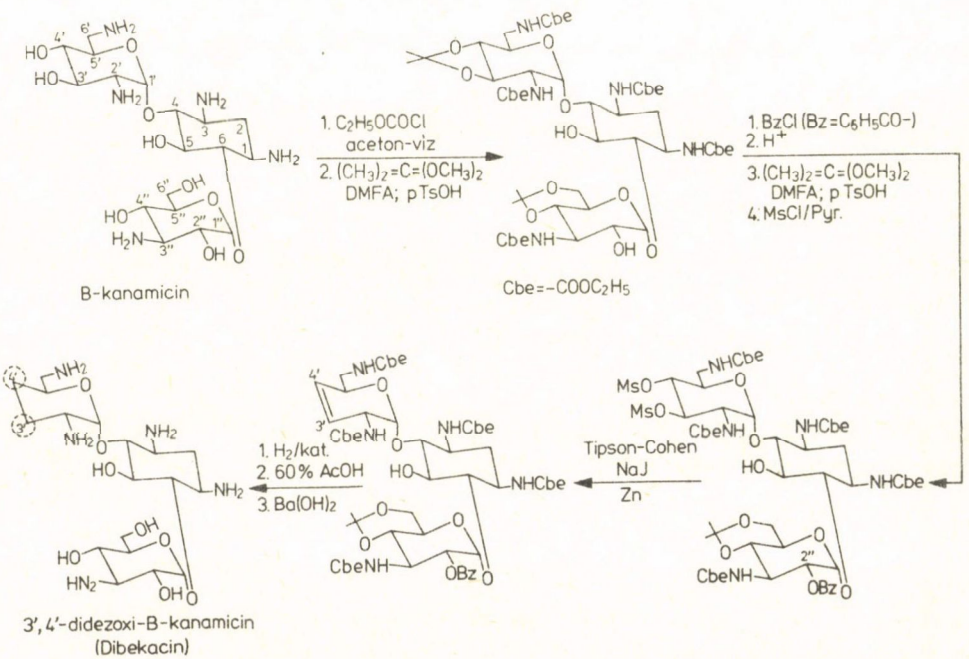
4. ábra. **Aminoglikozid-antibiotikumok enzimatikus inaktiválódása**

az aglikonként 2-dezoxi-sztreptamint tartalmazó aminoglikozid-antibiotikumokat adenilezéssel, foszforilezéssel és acetilezéssel nyolc-kilenc enzim képes inaktiválni (4. ábra). Ezek száma a jövőben feltehetően még nőni fog.

Ezek után kémikus fejjel nagyon logikusnak tűnik az antibiotikum molekulák funkciós-csoportjait úgy módosítani, hogy azokon keresztül az enzim ne legyen képes többé inaktiváló hatását kifejteni. Ez ellen a vegyész elsősorban „dezoxi-analogonok" előállításával vagy speciálisan acilezett- és alkilezett-származékok készítésével próbálja meg a mikroorganizmusokkal szemben felvenni a harcot. A számos lehetőség közül tanulságul szolgálhat erre a külföldön *Dibekacin*, *Amikacin* és *Netilmicin* néven kifejlesztett és forgalomba került félszintetikus antibiotikum analogonok példája (5—7. ábra).

Japán kutatók B-kanamicinből kiindulva elkészítették az antibiotikumnak 3'- és 4'-helyzetben diekvatoriális mezil-csoportot tartalmazó védett származékát, melyből TIPSON—COHEN módszer szerint (DMF-ban nátrium-joid és cink-por jelenlétében) nyert telítetlen vegyület hidrogénezése és védőcsoportok eltávolítása a kívánt 3', 4'-didezoxi-B-kanamicinhez (Dibekacin) vezetett.

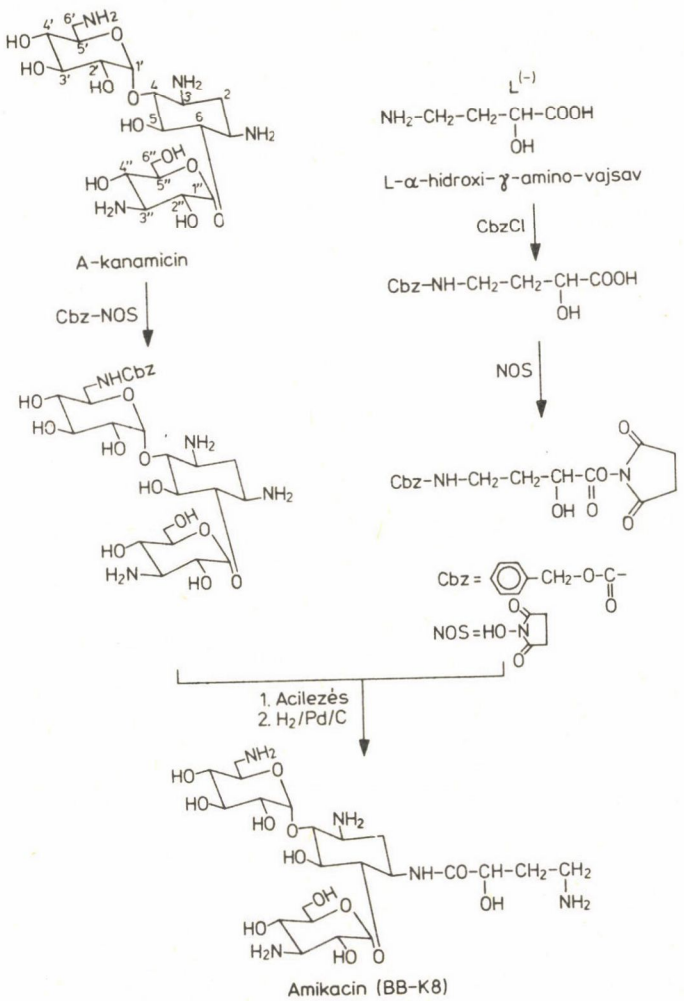
A Bristol-Banyu cég munkatársainak az *Amikacin* előállításához az alapgondolatot az L(-)α-hidroxi-γ-amino-vajsavat tartalmazó butirozin, valamint az attól mentes ribosztamicin biológiai hatása és szerkezete közötti összefüggések szolgáltatták.



5. ábra. **Dibekacin szintézise**

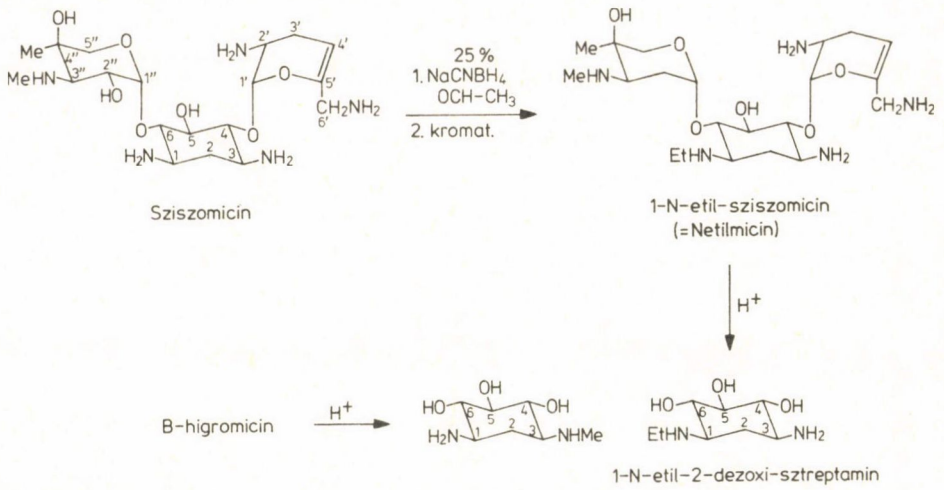
(6. ábra). Ők, az A-kanamicin 2-dezoxi-sztreptamin egységének C—1-es aminocsoportját ezen speciális aminosavaknak N-hidroxi-szukciniminészterével szelektíven acilezték. A védőcsoportok eltávolítását követően nyert *Amerikacin* valóban szélesebb antibiotikus-spektrummal rendelkezett az A-kanamicinnél, melyet ez ideig csak egyetlen és viszonylag ritkán előforduló AAT (6') enzim képes inaktiválni.

Az N-alkil-származékok készítésének egyik klasszikus példája a sziszomicinből történő N-etil-sziszomicin *(Netilmicin)* előállítása (7. ábra). Erre WRIGH és munkatársainak az nyújtott lehetőséget, hogy a gentamicin típusú antibiotikumok aminocsoportjainak alhehóid jelenlétében végrehajtott reduktív alkilezése, illetve a hidrid-donor



6. ábra. **Amikacin előállítása A-kanamicinből**

ágens redukáló készsége pH függő; jelen esetben az optimális pH = 5. Más szóval a reakcióelegy pH értékének változtatásával — védőcsoportok alkalmazása nélkül — más és más aminocsoportot alkilezhetünk. Megemlítem, hogy a netilmicinnel* és sziszomicinnel** kapcsolatos klinikai tapasztalatok megvitatására már 1979-ben és



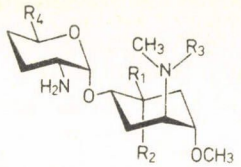
7. ábra. Netilmicin készítése szizomicinből és az 1-N-etil-2-dezoxi-sztreptamin azonosítása

1980-ban konferenciát szerveztek. Noha az előzőekben bemutatott félszintetikus aminoglikozid-antibiotikumok hazai előállításának lehetőségei majdnem teljesen adottak, mégsem az ellen a cél, hogy most már ezeket mi is feltétlenül gyártsuk. A jövőt illetően inkább az a tanulság; ha egyszer sikerült fermentációs úton egy jó hatású alapmolekulát előállítanunk és azzal a piacra betörnünk, úgy vétkes könnyelműség lenne az abból kifejleszthető újabb antibiotikum generációk potenciális lehetőségét másoknak átengednünk. Az elmúlt évek irodalmát áttekintve azt tapasztalhatjuk, hogy az újabban izolált aminoglikozid-antibiotikumok esetében jelentős strukturális egyszerűsödés mutatkozik.

A 8. ábrán feltüntetett molekulák cukorrészén már egyetlen olyan szabad hidroxil-csoport sem található, melyen keresztül az inaktiváló enzim hatását kifejthetné. A szerkezet-hatás terén felhalmozódott bőséges tapasztalatok azonban arra figyelmeztetnek, hogy a pszeudo-diszacharid vázat a vegyész teljesen büntetlenül nem „kopaszthatja" meg a hidroxil-csoportoktól. Igaz, hogy a dezoxi-funkciók kialakításával a molekula ellenállóbbá válik a rezisztens mikroorganizmusokkal szemben, de egy bizonyos határon túl a vegyület toxicitása is ugrásszerűen megnő.

Az aminoglikozid antibiotikumok kémiájában egy teljesen új irányzatnak a nyitányát jelenti a FERRIER (1979) által felismert reakció. Ennek az a lényege, hogy a

* Nordic Netilmicin Symposium, Cambridge, Queen's College, 1979.
** Sisomicin an International Round-Table Discussion, London, 1980.

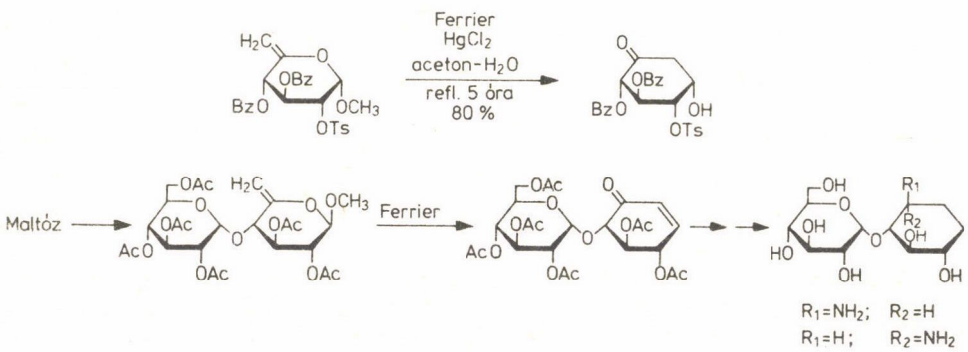


NÉV	R_1	R_2	R_3	R_4
FORTIMICIN A	NH_2	H	$COCH_2NH_2$	$CH/NH_2/CH_3$
FORTIMICIN B	NH_2	H	H	$CH/NH_2/CH_3$
SPORARICIN A	H	NH_2	$COCH_2NH_2$	$CH/NH_2/CH_3$
SPORARICIN C	H	NH_2	$COCH_2NHCONH_2$	$CH/NH_2/CH_3$
DACTIMICIN	NH_2	H	$COCH_2NH-CH=NH$	$CH/NH_2/CH_3$
SANNAMICIN A	NH_2	H	$COCH_2NH_2$	CH_2NHCH_3
SANNAMICIN B	NH_2	H	H	CH_2NHCH_3
ISTAMICIN B	H	NH_2	$COCH_2NH_2$	CH_2NHCH_3

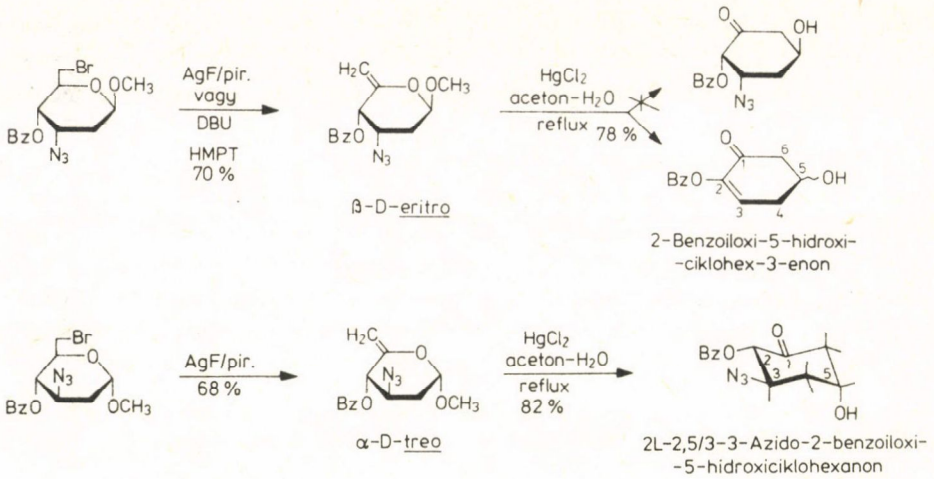
8. ábra. Pszeudo-diszacharid típusú aminoglikozid-antibiotikumok

cukorszármazékokból könnyen elkészíthető C—5 exometilén analogonok enyhén savas közegben, higany (II)-klorid jelenlétében intramolekuláris aldolciklizációval ciklitolokká alakulnak (9. ábra). A reakciót SUGAWARA és KUZUHARA (1981) egyszerű diszacharidokra, így a maltózra is kiterjesztették.

Másoktól eltérően a mi szintézis stratégiánknak (10. ábra) az volt az elve, hogy a konverziót a D-cukor sorban olyan eltérő sztereokémiájú C—5 exometilén hexopiranozidokkal hajtottuk végre, melyek a dezoxisztreptamin legalább egyik nitrogénfunkcióját azido-csoport formában már elve hordozzák. Megállapítottuk, hogy a *β*-D-*eritro*-konfigurációjú vegyületünk esetében, ahol C—3 azido-csoport és a C—4-es hidrogén egymáshoz képest *transz*-helyzetben foglal helyet a reakció — feltehetően azoimid kilépéssel — 2-benzoiloxi-5-hidroxi-ciklohex-3-enont eredményez. Ugyanakkor az említett funkciókat *cisz*-relációban tartalmazó α-D-*treo*-konfigurációjú. C—3 epimér vegyület pedig a 2L-2,5/3-3 azido-2-benzoiloxi-5-hidroxi-ciklohexanont



9. ábra. Ferrier-reakció



10. ábra. 3-azido-2, 3, 6-tridezoxi-hex-5-enopiranozidok Ferrier-transzformációja

eredményezte, melynek különböző tridezoxi-amino-hexozokkal történő glikozilezése és a molekulák továbbépítése kutatócsoportunknál jelenleg folyamatban van. Ezen túlmenően, az ilyen típusú ciklohexán-származékok további lehetőséget kínálnak új típusú aminoglikozid-antibiotikum analogonoknak mutaszintézissel történő előállításához. A glikopeptid-antibiotikumok régóta ismert és napjainkban is rendkívül dinamikusan fejlődő csoportját képezik a vankomicin típusú antibiotikumok* (2. táblázat). Felfedezésük kronologikus sorrendjét véve figyelembe a bal oldali

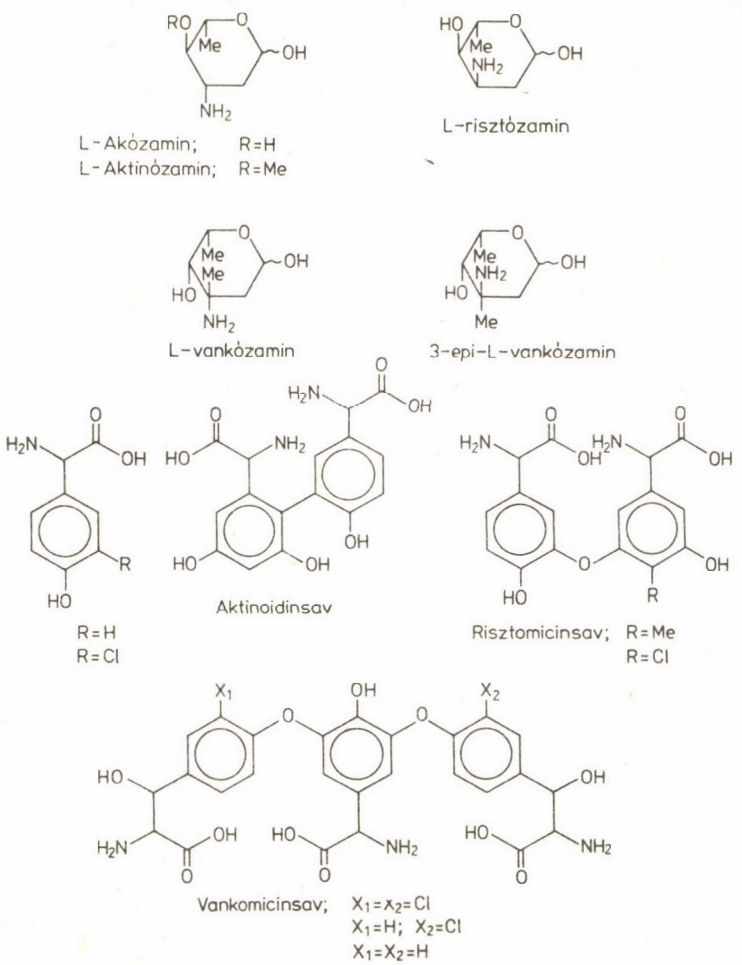
2. táblázat

A vankomicin antibiotikum-csoport képviselői

1956	Vankomicin (Vancocin)		
1957	Antinoidinek		
	Risztocetinek (Spontin, Aggrecetin)		
		1961	K-288 (Vankomicin)
1963	Risztomicinek (Aggristin)		
1968	Avoparcinok (Avotan)		
		1969	LL-AM-374
1975	Aktaplaninok	1975	Mannopeptinek
		1976	A-477
1978	A-35512	1978	A_2-teichomicin
		1979	Azureomicinek
1983	A-41030	1983	OA-7653
	A-47930		

* F. Sztaricskai, R. Bognár: The chemistry of vancomycin group of antibiotics. Recent Developments in the Chemistry of Natural Carbon Compounds (Ed. by Cs. Szántay), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1984. Vol. 10. pp. 91—209.

oszlopban azokat a képviselőket tüntettük fel, melyek idetartozása rész vagy teljes szerkezetük ismeretében nem kétséges. A jobb oldalon felsoroltak esetében ez minden vonatkozásban még nem bizonyított. Gyakorlati felhasználásuk rendszerint megelőzte kémiai szerkezetük teljes felderítését, melyre a zárójelben levő kereskedelmi nevek egyértelműen utalnak. Az évszámokból pedig kitűnik, hogy az újabb és újabb képviselők keresésére még az elmúlt években is jelentős pénzt és energiát áldoztak. A humán gyógyászati és diagnosztikai alkalmazás mellett egyre növekvő aktivitás tapasztalható ezen antibiotikumok mezőgazdasági felhasználása iránt. Ennek egyrészt az ad aktualitást, hogy ezek a tápcsatornából nem szívódnak fel. Másrészt a húshozamot növelő állattápszer adalékok közül az elmúlt években a stilbéneket és



11. ábra. **Vankomicin típusú antibiotikumokból izolált új 3-amino-2, 3, 6-tridezoxi-hexonok és aromás aminosavak**

szteroidokat az Európai Közösség országaiban betiltották, tehát az érdekelt vállalatok új kutatási területeket keresnek.

Ennek eredményeként az American Cyanamid Co. (USA) az avoparcint *Avotan* néven, mint állattápszer adalékot huszonöt országban szabadalmaztatta. Noha, az A-477 antibiotikum szerkezete még ismeretlen az Eli Lilly and Co. (USA) máris csirketápszerként forgalmazza. Hasonló céllal állították elő az A-35512 és az aktaplanin antibiotikum komplexeket is.

A 11. ábrán feltüntetett 3-amino-2,3,6-tridezoxi-hexozokat ezen antibiotikumokban találták meg először, melyek kivétel nélkül az L-cukor-sorba tartoznak. Közülük az L-vankózamin és az A 35512 B antibiotikumból izolált C—3 epimer elágazóláncú. A risztomicinekből és risztocetinekből nyert L-risztózaminról elsőként mi számoltunk be az irodalomban. Az aglikonok peptidláncának kialakításában főleg új, fenolos karakterű, aromás diamino-dikarbonsavak (aktinoidinsav, risztomicinsav) és triamino-trikarbonsavak (vankomicinsav, illetve annak mono és dideklór analogonja) vesznek részt (11. ábra). A 4-oxi-, valamint a 3-klór-4-oxi-C-fenilglicin és a monodeklór-vankomicinsav 3-(2-klór-4-szeril-fenoxi-)-5-(4-szeril-fenoxi)-p-oxi-C-fenil-glicin jelenlétéről az A- és B-aktinoidinben, továbbá a risztomicinből izolált risztomicinsav (3,3′-diglicil-6-metil-5,6′-dihidroxi-difeniléter) vizsgálatáról ugyancsak mi számoltunk be elsőnek. A 2,3′-diglicil-4,6,6′-trihidroxi-difenil-szerkezetű aktionoidinsav, valamint a vankomicinsav vagy annak részlegesen, illetve teljesen dehalogénezett analogonja — kivétel nélkül — e csoport minden antibiotikumának alkotóeleme.

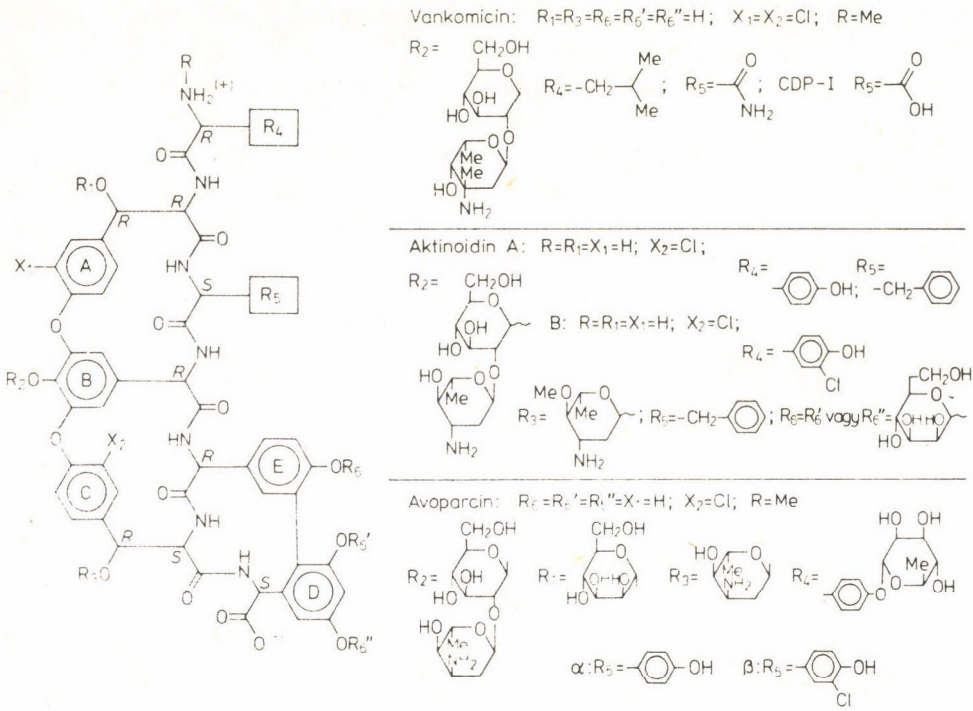
Jól illusztrálja ezt a szerkezeti elvet a vankomicin az A- és B-aktinoidin, valamint az α- és β-avoparcin triciklikus heptapeptid szerkezete. A C-terminális karboxil-csoport mindegyik antibiotikumban az aktinoidinsav tetraszubsztituált D-gyűrűjéhez tartozik.

Az N-terminális-csoportot a vankomicinben az N-metil-D-leucin az avoparcinokban a 4-oxi-fenil-szarkozin az aktinoidinekben pedig a 4-oxi-, illetve a 3-klór-4-oxi-C-fenilglicin hordozza. A 12. ábra összefoglaló képletéből látható, hogy amíg a vankomicin mono-, az aktinoidin tri-, addig az α-és β-avoparcin tetraglikozid vegyület. További közös szerkezeti vonásuk, hogy az aglikonok B-gyűrűjéhez egy 2-O-α-(3-amino-2,3,6-tridezoxi-L-hexopiranozil)-β-D-glükozil heterodiszacharid egység kötődik. Ahol az aminocukor komponens a vankomicinben az L-vankózamin, az aktinoidinekben az L-akózamin és az avoparcinokban az L-risztózamin. Szerkezeti sajátságait tekintve az A- és B-aktinoidin tehát a vankomicin és az avoparcin között foglal helyet és strukturális újszerűsége folytán vizsgálata igen nagy vonzerőt jelentett számunkra.

Enyhe savas hidrolízis során mindkét aktinoidinből a 13. ábrán feltüntetett sorrendben hasadtak le a szénhidrátok. Tehát savval szemben legérzékenyebb az L-akózamin és legellenállóbb az L-aktinózamin kötése. Metilezéses kötésanalízissel valamint perjodátos oxidációval nyert információink alapján arra következtettünk, hogy mindkét aktinoidin-aglikonhoz különállóan 1-1 mól D-mannóz és L-aktinóza-

min, továbbá a 2-O-(L-akózaminil)-D-glüközil szerkezetű heterodiszacharid*, az akobióz kötődik.

Megállapítottuk, hogy az aktinoidinsav és L-fenilalanin mellett az A-aglikonban α-amino-4-hidroxi-fenil-ecetsav, a B-aglikonban pedig annak 3-klór-származéka fordul elő. Mindkét C-fenilglicint később az American Cyanamid Co. munkatársai az α- és β-avoparcinban is megtalálták. Ezen vegyületek szerkezetét

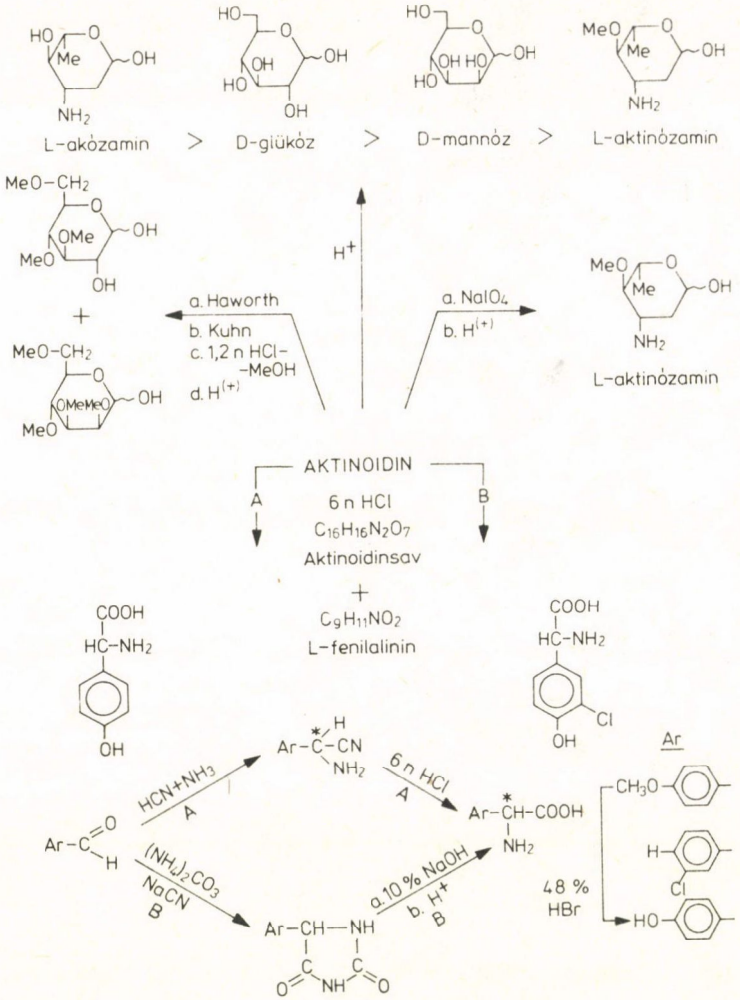


12. ábra. A vankomicin, az aktinoidin és az avoparcin triciklusos heptapeptid szerkezete

Stecker- és hidantoinon keresztül vezető szintézissel igazoltuk, melyet azóta többen is sikeresen alkalmaznak. Ez azért lényeges, mert napjainkban a D-α-amino-4-hidroxi-fenil-ecetsav számos, iparilag fontos β-laktám antibiotikum (amoxicillin, cefadroxil, cefatrizin stb.) előállításánál igen nagy jelentőségre tett szert (13. ábra).

Az antibiotikum Y-al jelölt még ismeretlen szerkezeti elemére BERDNIKOVA és munkatársai (1976) az aglikon Edman-lebontása útján a tripeptid összetételéből következtettek. A feltűntetett $C_{17}H_{17}O_{10}$ (bekeretezett) összegképletet azonban helytelenül adták meg, amelyből a klóratom teljességgel hiányzott. Ezen kívül az aktinoidinsav szerkezete is hibás, mint tudjuk difenil és nem difeniléter kötést tartalmaz. Végül az A- és B-aktinoidin reduktív-lúgos és hipokloritos lebontását követő oxidatív vizsgálatokkal sikerült tisztáznunk a monodeklór-vankomicinsav

* A szerző és munkatársai időközben szintézisét közölték: Carbohydr. Res. *147*, 211 (1986)



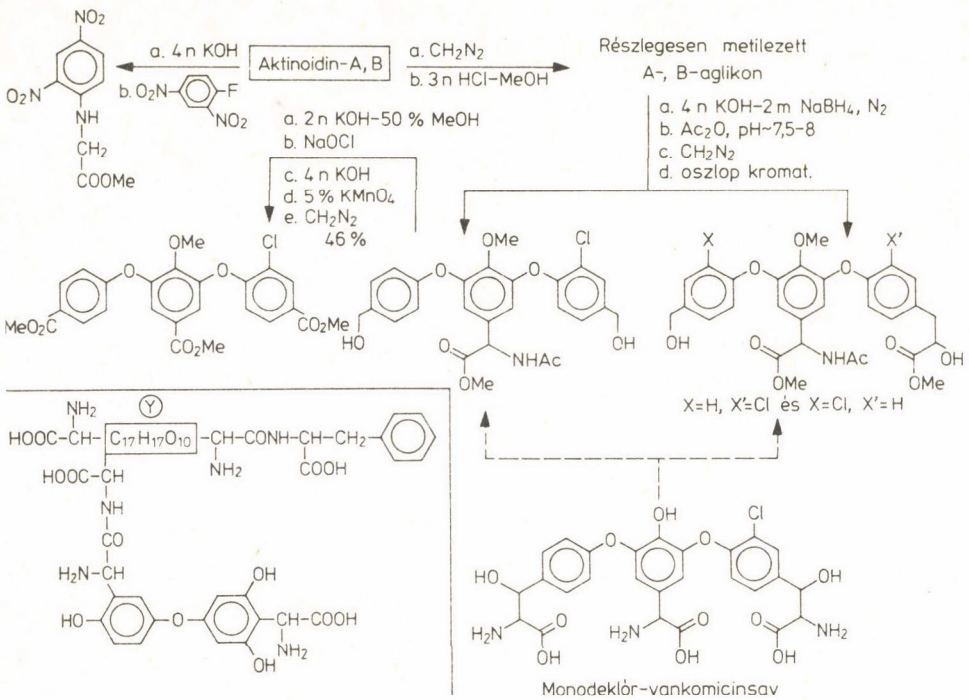
13. ábra. Az A- és B-aktinoidin szerkezeti elemeinek azonosítása

helyes összetételét. Ennek eredményekén a 14. ábrán bemutatott reakció úton egy klórtartalmú trikarbonsav-trimetilészter keletkezett, melynek képződését a risztomicin hasonló szerkezeti eleménél részletesen ismertetjük (25. ábra). A molekulában a klóratom jelenlétét elemanalízissel és a tömegspektrumban megjelenő ^{35}Cl: ^{37}Cl izotópcsúcsokkal sikerült igazolnunk. Természetesen az összehasonlító ^{1}H—NMR-spektrum értékelésekhez igen nagy segítséget nyújtottak a vankomicin és a risztocetin hasonló lebontásával erre a célra külön preparált két klóratomot tartalmazó és klórmentes termékeink.

A vankomicinre meghatározott szerkezeti elveket, továbbá a C- és N-terminális csoportok helyét, valamint a saját és mások által közölt ismeretanyagot mérlegelve

1979-ben az A- és B-aktinoidinre a 15. ábrán látható szerkezeti felépítést javasoltuk. Később ezt a szerkezetet szovjet kutatók annyiban pontosították, hogy a klóratomot X'_2 helyzethez az L-aktinózamint (4-O-metil-akózamin) pedig a C-terminális felőli szerin-egység R'_1-szubsztituenséhez rendelték.

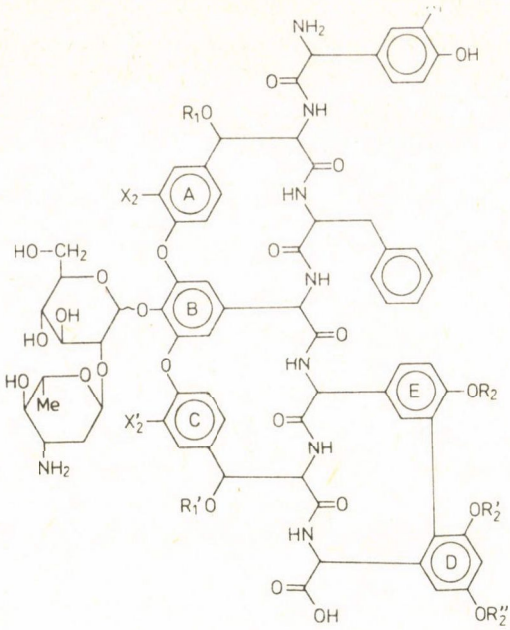
Ezen antibiotikum-család másik alcsoportját legjobban a saját kutatásaink eredményeként megismert A-risztomicin, illetve A-risztocetin reprezentálja. A néhány



14. ábra. Monodeklór-vankomicinsav kimutatása az A- és B-aktinoidinből

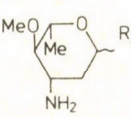
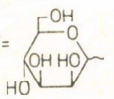
év különbséggel izolált amerikai risztocetin és szovjet risztomicin azonosságának a gyanúja már a kutatás kezdeti szakaszában felmerült. Ezért a továbbiakban a risztocetin és risztomicin névvel való jelöléssel pusztán a minták eredetét kívánjuk érzékeltetni, ugyanis vizsgálataink idején még mindkét antibiotikum szerkezete ismeretlen volt.

A hidrolízishez használt sav töménységétől függően az A-risztomicinből a neutrális szénhidrátok mellett először az úgynevezett φ-aglikon szabadult fel, melynek további savas hidrolízise egy új tridezoxi-aminohexózhoz (a risztózaminhoz) és az aglikonhoz vezetett (16. ábra). Ebből, erélyes savas hidrolízissel pedig a $C_{16}H_{16}N_2O_7$ és $C_{17}H_{18}N_2O_7$ összetételű aktinoidinsavat és risztomicinsavat nyertük.



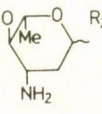
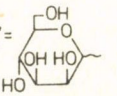
Sztaricskai és mtsai:
Tetrahedron Lett. 1979, 2861

Actinoidin A: X_1=H, X_2 és X_2'=H/Cl vagy Cl/H
Actinoidin B: X_1=Cl, X_2 és X_2'=H/Cl vagy Cl/H

R_1 vagy R_1' =  R_2, R_2' vagy R''= 

Berdnikova és mtsai:
Antibiotiki 27, 252 (1982)

Actinoidin A: X_1=X_2=R_1=H; X_2'=Cl
Actinoidin B: X_1=X_2'=Cl; R_1=X_2=H

R_1'=MeO  R_2, R_2' vagy R_2''= 

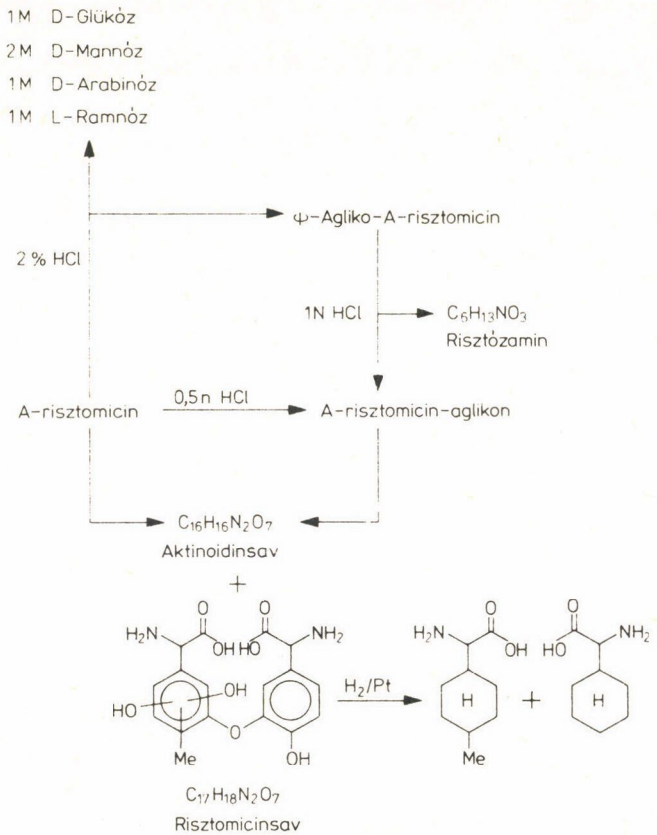
15. ábra. Az A- és B-aktinoidin szerkezete*

Ez utóbbi katalitikus hidrogenolízise D-ciklohexil-glicint és metil-ciklohexil-glicint eredményezett. Ezen és más spektroszkópiai eredmények alapján egy difeniléter-kötésen keresztül felépülő szerkezeti elvet javasoltunk a risztomicinsavra.

Az antibiotikum részleges savas hidrolízis során két redukáló diszacharidra (rutinóz és risztobióz) és egy triszacharidra (risztotrióz) bomlott (17. ábra). Az acetolízist követően pedig okta-O-acetil-risztobiózt és egy deka-acetil-triszacharidot nyertünk. Ez utóbbi azonban a legjobb esetben is csak 3—4%-ban, az acetolízis során másodlagos átalakulás eredményeként keletkezett. A rutinózt hepta-O-acetát

* Újabban a szerző és munkatársai a glikozidos kötések kontigrációit is meghatározták: J. Antib. (Közlés alatt)

formában, a többi oligoszacharid szerkezetét metilezéses kötésanalízissel ^{13}C—NMR-spektroszkópiai vizsgálattal és részben enzimatikus hidrolízissel határoztuk meg. Mivel a risztobióz és risztotrióz ezideig az irodalomban ismeretlen volt, ezért szerkezetüket a 18. ábrán bemutatott egyszerű szintézissel is igazoltuk.



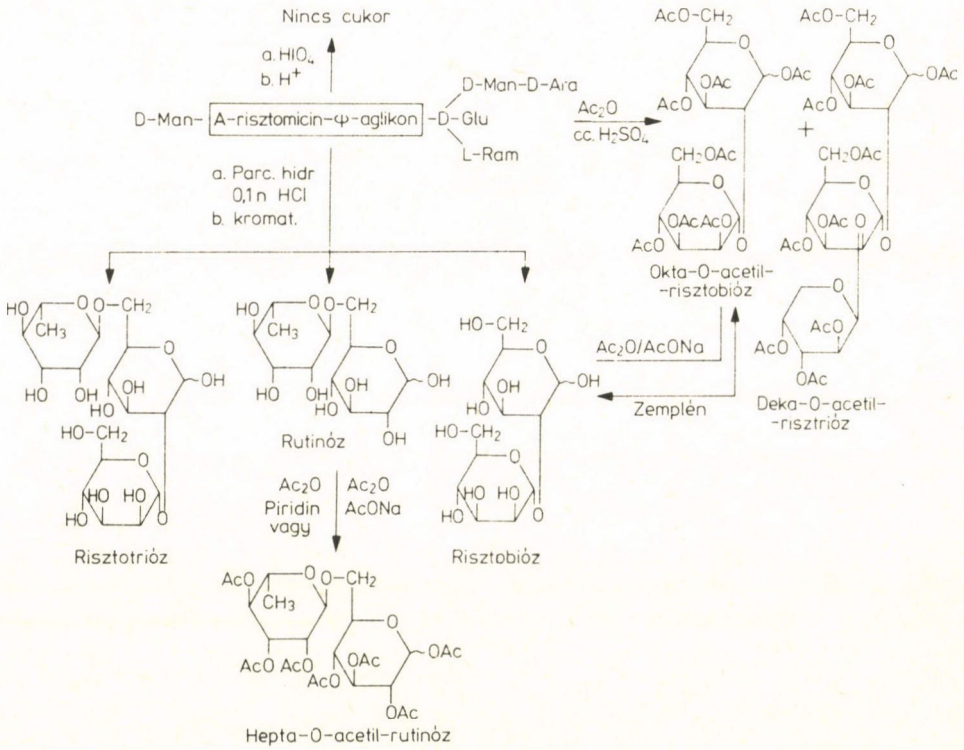
16. ábra. Az A-risztomicin savas lebontása

Ezen di- és triszacharid szerkezetének helyességén túlmenően ezek az eredmények azt is bizonyították, hogy az antibiotikum heterotetraszacharid oldalláncában az elágazási centrumot a D-glükóz képviseli, melyhez az L-ramnóz 1→6, illetve a D-mannóz 1→2 és α-glikozidos kötéssel kapcsolódik.

A Hakomori-szerint előállított permetil-A-risztomicin hidrolízisét követően a 19. ábrán látható részlegesen metilezett monoszacharidokat kaptuk. Ebből arra következtettünk, hogy a két mannóz közül az egyik az aglikonhoz különállóan kapcsolódik, míg a másik a heterotetraszacharid oldalláncában foglal helyet, melyhez C 2 helyzetben a terminális α-D-arabinofuranozil egység kötődik. Vizsgálataink

szerint ettől a B-risztomicin oldalláncának szerkezete csak a 2-O-α-D-arabinofuranozil-α-D-mannopiranozil rész hiányában különbözik.

A savas hidrolízissel nyert, új 3-amino-2,3,6-tridezoxi-hexóz, a risztózamin szerkezetét a perjódsavas oxidáció után kimutatott acetaldehid, illetve az N-benzoil-risztózaminból nátrium-perjodátos és brómos oxidációval nyert N-benzoil-D(-)-aszparaginsav, továbbá a tömegspektroszkópiai vizsgálatok igazolták. A risztózamin



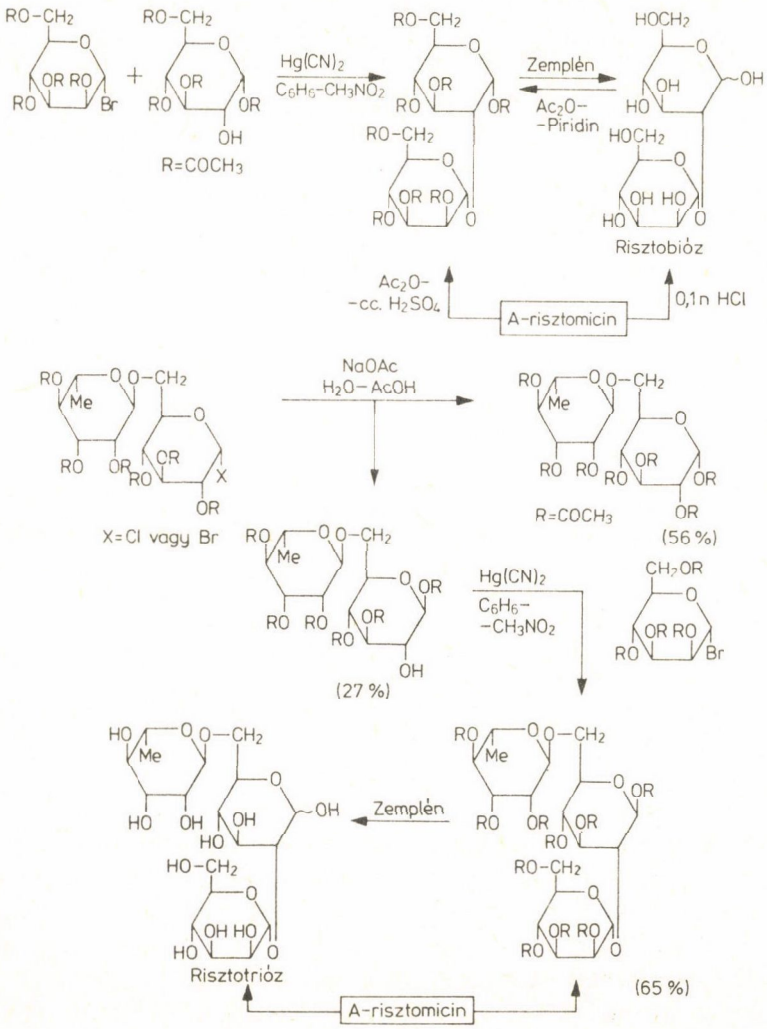
17. ábra. Az A-risztomicin részleges savas hidrolízise, acetolízise és perjódsavas oxidációja

molekuláris forgatóképességi értéke ($[M]_D = -68°$) pedig egyértelműen a vegyület L-*ribo*-konfigurációjára utal, melyet az ^1H—NMR-spektroszkópiai vizsgálatok (H—3 és H—4 *cisz*-, a H—4 és H—5 *transz*-diaxiális helyzetű) szintén megerősítettek. Továbbá bizonyítottuk, hogy a metil-N, O-diacetil-risztózaminid azonos a metil-3-acetamido-4-O-acetil-2,2,6-tridezoxi-α-L-*ribo*-hexopiranoziddal és konformációja kloroformos vagy benzolos oldatban $^1C_4$ (20. ábra).

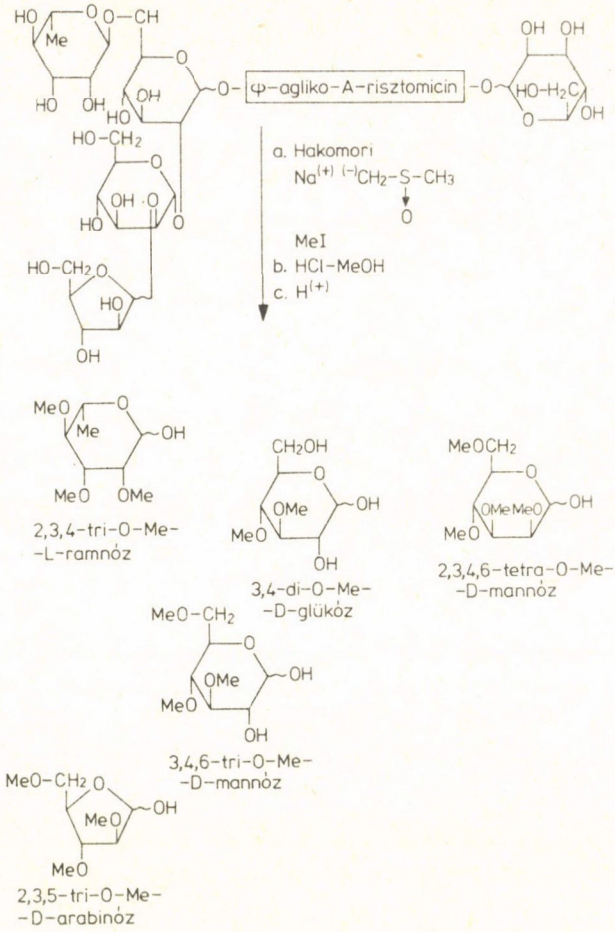
Eredményeink publikálását követően az American Cyanamid Co. kutatói az L-risztózamint az α- és β-avoparcinban, az Eli Lilly cég munkatársai pedig az aktaplanin-komplexben is megtalálták. N, N-dimetil-származéka a megózamin pedig a Shering-

Plough Co. (USA) makrolid szerkezetű megalomicinjének építőelemeként vált ismertté.

A risztózamin első szerkezetbizonyító szintézisét ugyancsak nekünk sikerült megoldanunk (21. ábra). Szintézisünk kulcsvegyületét a metil-2,6-didezoxi-3-O-p-toluol-szulfonil-α-L-*arabino*-hexopiranozidot L-ramnálból kiindulva három lépésben állítottuk elő. Ebből kristályos formában a metil-3-azido-2,3,6-tridezoxi-α-L-*ribo*-hexopiranozidot nyertük, melynek katalitikus hidrogénezése a metil-α-L-risztózaminidet eredményezte. Az ábrán látható, hogy az azonosítást L-risztózamin-hidrogénklo-



18. ábra. Risztobióz és risztotrióz szintézise és azonosítása

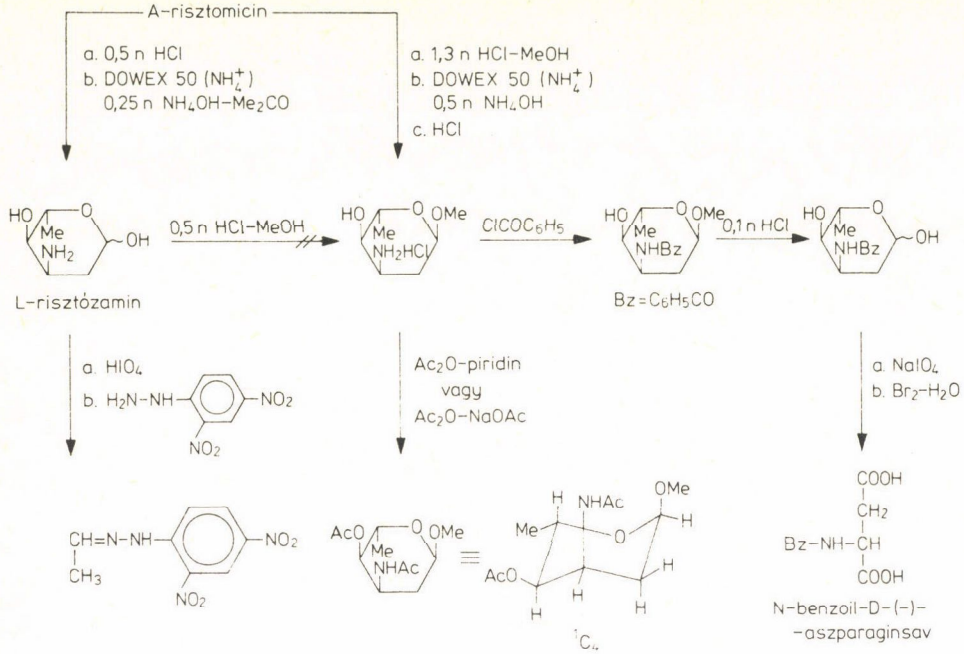


19. ábra. Neutrális szénhidrátok szekvenciájának meghatározása A-risztomicin heterotetraszacharid oldalláncában

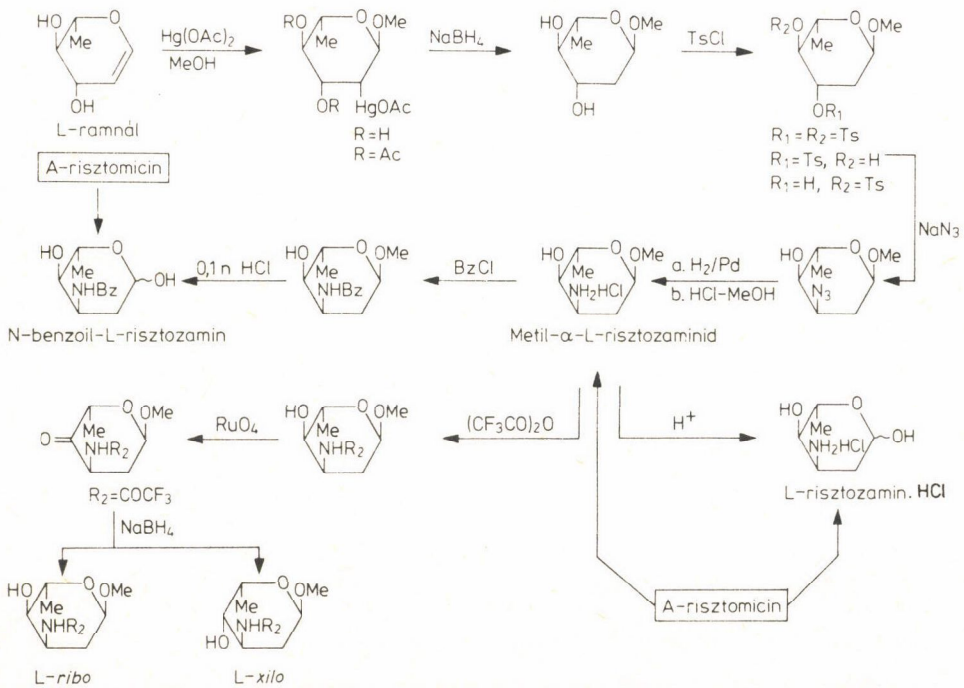
riddal és N-benzoil-risztózaminnal is elvégeztük. Ezen kívül a 4-ulóz-származékon keresztül még a megfelelő L-*xilo*-vegyületet is előállítottuk.

Az elmúlt évek folyamán külföldi kutatók napjainkig tizenhat szintézis utat közöltek az L-risztózamin előállítására. Ezen konkurrencia áradattól ösztönözve 1979-ben egy még egyszerűbb és általánosítható eljárást dolgoztunk ki az L-risztózamin- és L-akózamin-származékok preparálására (22. ábra).

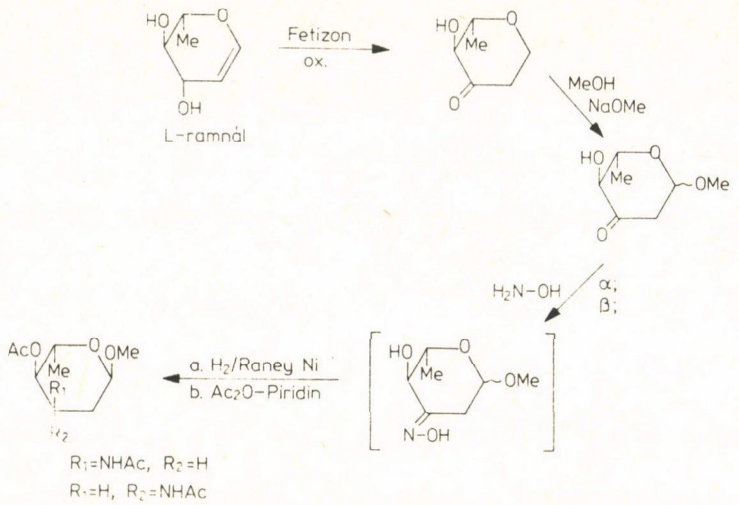
L-ramnálból „enonon" keresztül előállított nyers C—3-ulozid-oximját Raney-Ni jelenlétében redukáltuk, melynek acetilezése a metil-N,O-diacetil-α-L-risztózaminid és -L-akózaminid (5 : 1) keverékét szolgáltatta, amit kromatográfiásan különítettünk el és az antibiotikumokból származó mintákkal azonosítottuk.



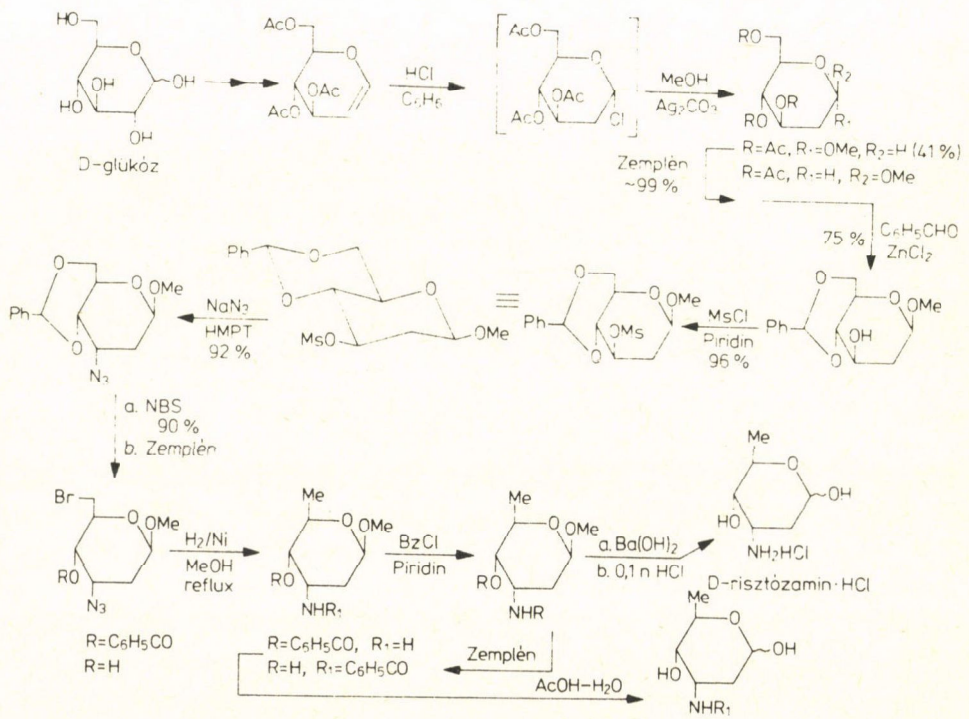
20. ábra. Az L-risztózamin szerkezetigazolása lebontással



21. ábra. Az L-risztózamin szerkezetbizonyító szintézise



22. ábra. Újabb módszer az L-risztózamin és L-akózamin előállítására

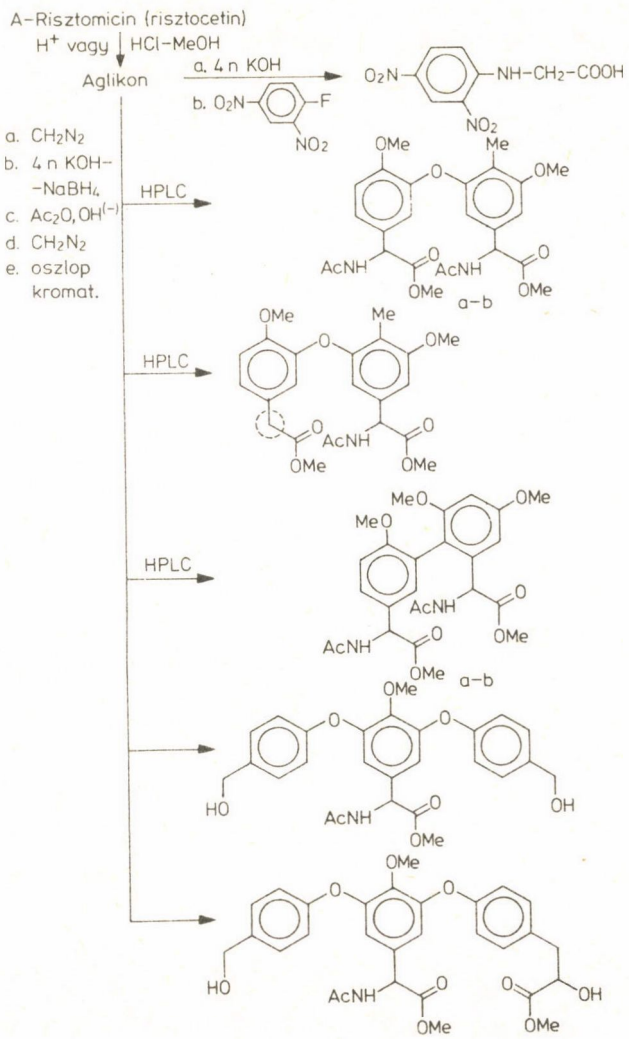


23. ábra. A D-risztózamin szintézise

1977-ben BAER csoportjával egyidejűleg, de tőlünk függetlenül D-glükózból kiindulva megoldottuk a risztózamin enantiosztereomerének előállítását is (23. ábra).

Noha ez a munka szorosan nem kapcsolódik az A-risztomicin szerkezetvizsgálatához, újabban igen nagy jelentőségre tett szert a rákellenes hatású, antraciklin-glikozid antibiotikum analogonok előállításánál.

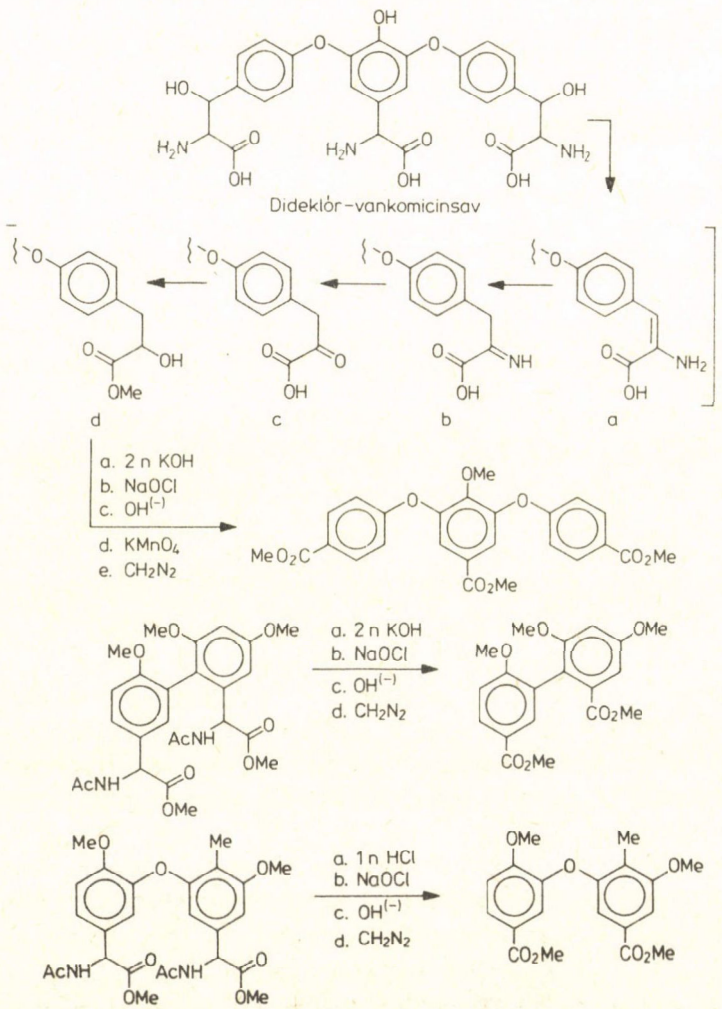
Az előzőekben bemutatott vizsgálataink tisztázták, hogy a risztomicinben és a risztocetinekben talált szénhidrátok mennyiségileg és minőségileg azonos módon vesznek részt a molekulák szerkezeti felépítésében. A hidrolízis kísérletek kapcsán (16. ábra) az is kiderült, hogy mindkét antibiotikum, illetve aglikon erélyes savas behatásra



24. ábra. A-risztomicin-aglikon lugos-reduktív lebontása

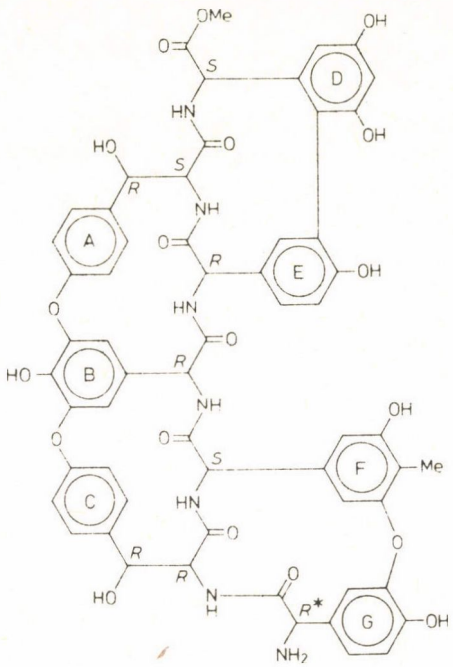
az alacsonyabb molekulasúlyú aktinoidinsavat és risztomicinsavat eredményezi. Kérdés azonban, hogy a különböző eredetű mintákból származó aminosavak valóban egyező szerkezetet reprezentálnak, illetve az aglikonba történő beépülésük azonos vagy eltérő elvet követ. A következőkben bemutatásra kerülő kísérleteink ezt a célt továbbá a még ismeretlen dideklór-vankomicinsav feltárását szolgálták.

Az O-metilezett-A-risztomicin-aglikon lúgos-reduktív lebontását követően a védett risztomicin- és aktinoidinsavnak az elvileg lehetséges diasztereoizomere közül kettőt-kettőt sikerült nagynyomású kromatográfiával szétválasztanunk. A reakcióelegyben kimutatott monodezamino-risztomicinsav származék viszont nem összetevője az aglikonnak csupán az antibiotikum N-terminális-csoportjának vesztését követően jelenik meg a reakcióelegyben. A 24. ábra alján látható két vegyület, illetve az



25. ábra. A dideklór-vankomicinsav, aktinoidinsav és risztomicinsav lebontása

antibiotikumból csak a lúgos behatásra keletkező glicin az aglikon harmadik szerkezetelemének a dideklór-vankomicinsavnak retroaldol hasadását követő reduktív átalakulásánál keletkezett. A különbség csak az, hogy amíg az egyik terméknél ez a reakció a dideklór-vankomicinsav mindkét β-hidroxi-fenilszerin egységén lejátszódott, addig a másik vegyület esetében ez a folyamat csak az egyiket érintette. Ezzel párhuzamosan a másik oldalon a dehidratációt és hidrolitikus ammóniavesztést követően keletkezett fenil-piroszőlősav egység redukciója ment végbe (25. ábra, a→c reakcióút).



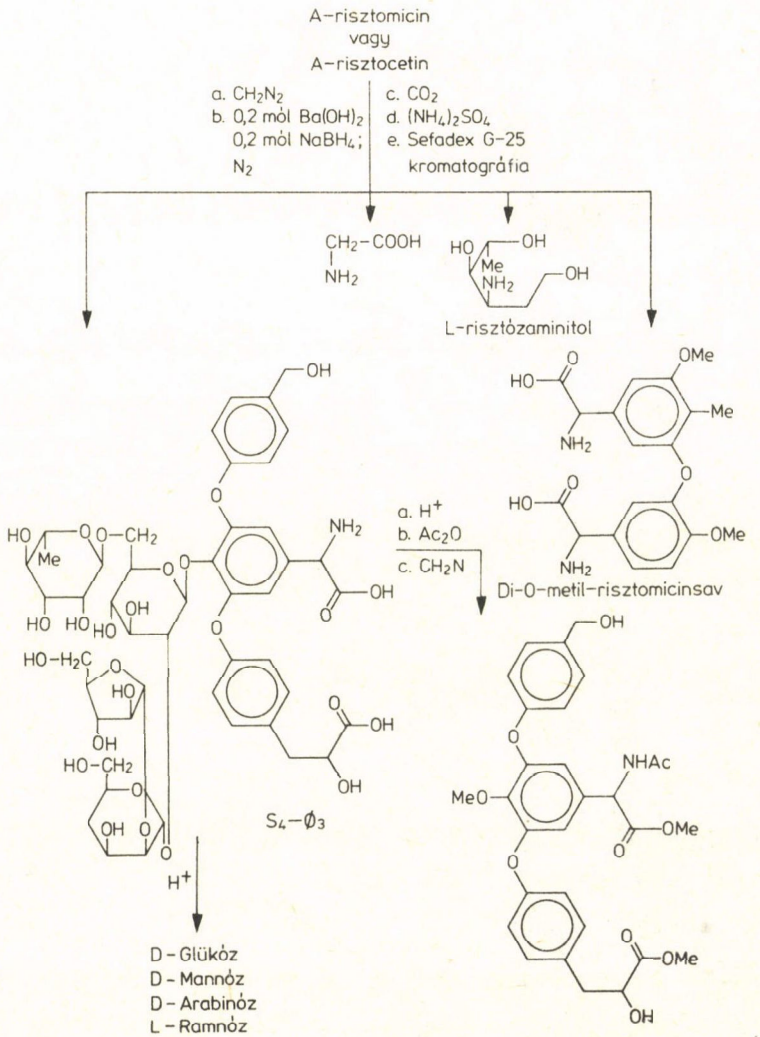
26. ábra. A risztomicin(risztocetin)-aglikon szerkezete

Végül a risztomicinsav, az aktinoidinsav és a dideklór-vankomicinsav szerkezetére a perdöntő bizonyítékot a lúgos-hipokloritos (esetenként kálium-permanganátos oxidációval kombinált) lebontással nyert dikarbonsav- és trikarbonsav-származékoknak a szintetikus mintákkal végzett összehasonlítása kétséget kizáróan bizonyította.

Ezek a lebontások azért is figyelemre méltók, mert a köztes termékek preparálása nélkül már 15—20 mg-os anyagmennyiségekkel is kitűnően kivitelezhetők. Ugyancsak ezt az elvet követtük az aktinoidin monodeklór-vankomicinsav komponensének szerkezet meghatározása esetén (14. ábra).

A 26. ábrán feltüntetett A-risztomicin-aglikon N- és C-terminális metoxikarbonil-csoportját, továbbá a G-gyűrű glicin egységének kiralitását (lásd 16. ábra)

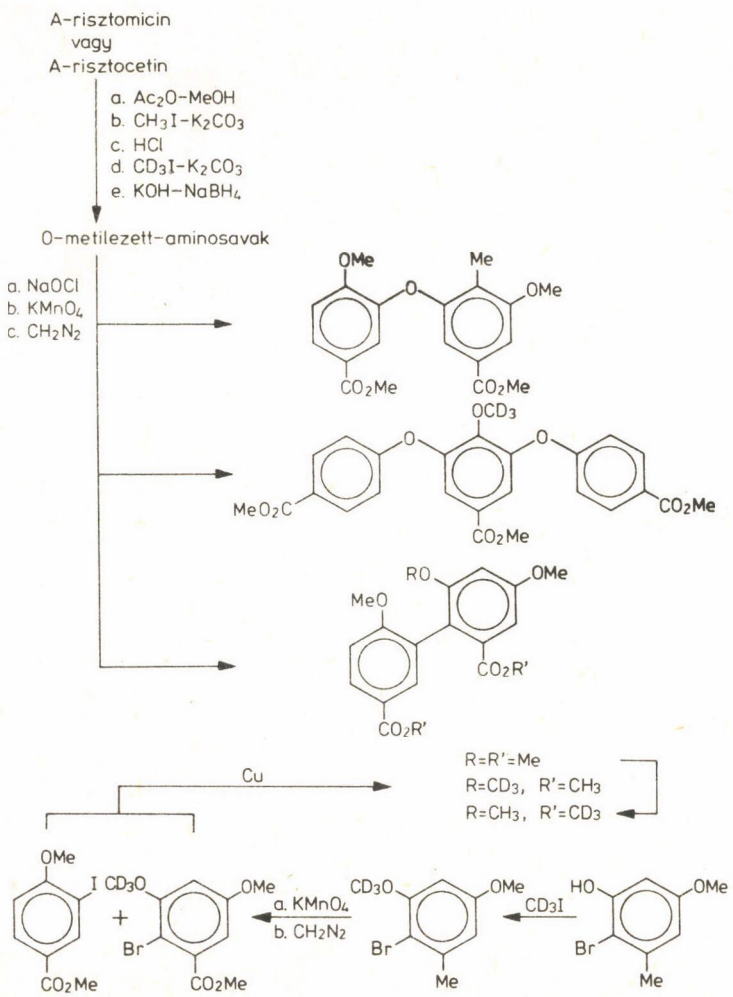
elsőként mi határoztuk meg. Ezt követően WILLIAMS csoportja (Cambridge, Anglia), valamint HARRIS és munkatársai (Nashville, USA) spekulatív alapon, de „helyes kémiai ráérzéssel" az ábrán látható aminosav szekvenciát javasolták a risztocetin-aglikonra. Röviddel ezután feltételezésük helyességét a moszkvai SILAEV csoportja (1979) kísérleti úton, Edman-lebontással is igazolta. Ezek után már csak egyetlen feladatunk, az aglikon-szénhidrát kötések pontos helyének és konfigurációjának meghatározása maradt hátra. Kérdés, hogy az aglikon hat fenolos- és két alifás hidroxil-csoportja közül a szénhidrátok melyeket és milyen formában glikozilezik,



27. ábra. Az A-risztomicin(risztocetin)-aglikon és a heterotetraszacharid oldallánc kapcsolódási helyének megállapítása

ugyanis ezideig a drasztikus lebontások semmilyen szénhidrát-tartalmú aglikon-fragmenst nem eredményeztek. (27. ábra)

Végül is, a fenolos hidroxil-csoportjain metilezett antibiotikum egészen enyhe, lúgos-reduktív hidrolízisét követően sikerült izolálnunk az „érintetlen" risztotetrózzal glikozilezett dideklór-vankomicinsav származékot (S_4—O_3), amely az A-risztomicin móltömegének megközelítőleg a felét teszi ki. A vegyület összetételét a hidrolízis vizsgálatok, valamint a tiszta kristályos A-risztomicinnel, továbbá a model metil-α-D-arabinofuranoziddal és fenil-β-D-glükopiranoziddal végzett összehasonlító ^{13}C—NMR-vizsgálatok bizonyították. A lebontás további terméke a glicin, valamint az L-



28. ábra. Az aglikon és a különálló D-mannóz kötődési helyének meghatározása

risztozaminitol, melynek szerkezetét szintézissel is igazoltuk. A hidrolizátum még a fenolos-hidroxil-csoportjaink blokkolt risztomicinsavat is tartalmazta, ami azt jelenti, hogy ide cukor nem kötődhet.

A különálló D-mannóz kapcsolódási helyét úgy határoztuk meg, hogy a lebontás során a cukrok eltávolítását követően deuterometilezést iktattunk be (28. ábra).

A deuterometil-csoport két termékben, a trikarbonsav-trimetilészterben a tetraszacharidlánc helyén és az aktinoidinsavból képződött difenil-dikarbonsav-metilészterben C—6 helyzetben jelent meg. Ez utóbbi megállapításunk helyességét deuterálatlan, valamint deuterometanolban átészterezéssel előállított model vegyületek összehasonlító ^{1}H—NMR-vizsgálata útján és szintézissel igazoltunk. Kizárásos alapon, illetve a φ-aglikon ismeretében az L-risztózamin már csak a dideklór-vankomicinsav valamelyik β-helyzetű alkoholos hidroxil-csoportjához kötődhet. Model fenil-α-D-mannopiranoziddal és metil-α-L-risztozaminiddel végzett összehasonlító ^{13}C—NMR-spektrumvizsgálatok alapján mindkét cukor kötését szintén α-konfigurációjúnak találtuk.

Eszerint a 29. ábrán látható A-risztomicin, illetve risztocetin az első 2000-nél nagyobb móltömegű glikopeptid antibiotikum, melynek szerkezete ismert.

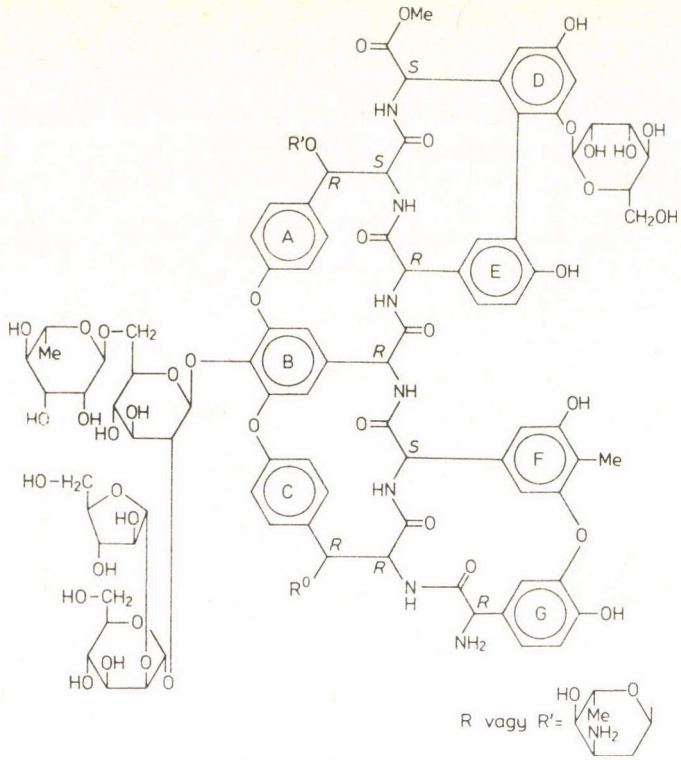
Vizsgálataink helyességét a cambridgei-i csoport és LOMAKINA és munkatársai (1982) szintén megerősítették.

Kutatásaink során elsőként mutattunk rá, hogy az amerikai risztocetin és a szovjet risztomicin nemcsak szerkezetük, hanem biológiai hatásuk alapján is azonos értékű és a risztomicin a Von Willebrand kórban szenvedő vérzékeny betegek diagnosztizálására kitűnően felhasználható. Ez a betegség a VIII. faktor-komplex mennyiségi vagy minőségi zavarán alapuló vérzékenység; a hemosztázis genetikailag determinált molekuláris deffektusa. Kimutatása elsődleges fontosságú különösen műtéti beavatkozások esetén.

A szerkezetvizsgálat során nyert fontosabb A-risztomicin származékok és építőelemek vizsgálata azt mutatta, hogy a trombocita agglutináció kifejtésében elsősorban az antibiotikum molekula metoxi-karbonil-csoportja és szabad fenolos hidroxil-csoportjai játszanak szerepet. Ilyen megfontolások alapján a DOTE II. sz. Belklinikájával (DR. RÁK KÁLMÁN professzor és DR. BODA ZOLTÁN adjunktus) együttműködve egy A-risztomicin tartalmú labordiagnosztikai készítményt fejlesztettünk ki, melyet a REANAL Finomvegyszergyár *Aggristin-Kit* és más aggregálószerekkel (ADP, adrenalin) kiegészítve *Aggristin Pus* néven hozott bel- és külföldön forgalomba.

A vankomicin-csoport kémiájának töretlen fejlődésére utal, hogy 1983-ban az Eli Lilly Co. munkatársai újabb glikopeptid antibiotikum-komplexekkel káprázatták el a szakmai közönséget (30. ábra). Különös örömünkre szolgált, hogy ezen antibiotikumok szerkezeti felépítése a risztomicinnél megállapított elvet követi, továbbá hogy a risztózamint mindegyik aktaplanin komponensben újra megtalálták.

Az előzőekben bemutatott és kimondottan alapkutatás indíttatású szerkezetvizsgálataink tapasztalatait később megkíséreltük a gyakorlatiasabb célú gyógyszer-

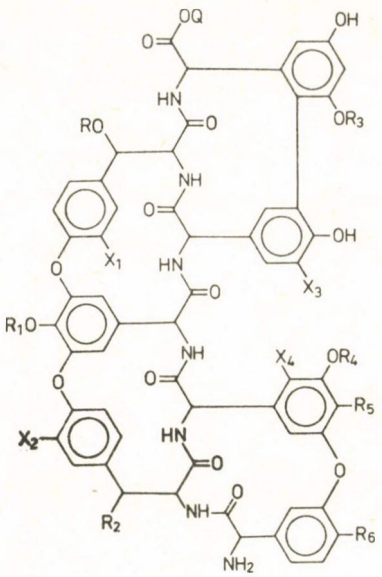


29. ábra. Az A-risztomicin(risztocetin) szerkezete

kutatás szolgálatába állítani. Ugyanis a vankomicin típusú antibiotikumokból izolált 3-amino-2,3,6-tridezoxi-hexozok, illetve szintéziseik köztes termékei kitűnő lehetőségeket kínáltak a rákellenes hatású antraciklin-glikozid antibiotikum analogonok előállításához.

Ezen antibiotikumok közös jellemzője, hogy a 7-hidroxi-7,8,9,10-tetrahidro-5,12-naftacén-kinon vázas aglikon C—7-es hidroxiljához α-kötéssel 3-amino-2,3,6-tridezoxi-L-*lixo*-hexopiranóz (L-daunózamin) kapcsolódik (31. ábra). Biológiai hatásukat azáltal fejtik ki, hogy a DNS kettős helixebe beépülve annak szerkezetét stabilizálják, illetve bizonyos lokális deformáció létrehozása által gátolják a DNS replikációjában szereplő enzim működését.

Az antraciklin-glikozid antibiotikumok forgalmazása területén a piacot a Farmitalia Carlo Erba-cég (Olaszország) uralja. Közülük legjobban az adriamycin (Doxorubicin) emelkedik ki, amelyet — a fermentációs nehézségek következtében — újabban kémiai konverzióval daunomicinből állítanak elő. Tartós adagolásuk



A-35512 B ψ-aglikon: Q = Me; X_4=Cl; R_2=R_6=OH
R = C-3-epi-L-vankózaminil-
R_1=R_3=R_4=R_5=X_1=X_2=X_3=H

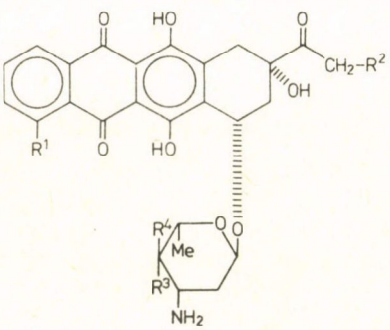
Actaplaninok	R_1	R_2	R_3
A	mannozil-glükóz	mannóz	mannóz
B_1	ramnozil-glükóz	mannóz	mannóz
B_2	glükóz	mannóz	mannóz
B_3	mannozil-glükóz	mannóz	H
C_1	ramnozil-glükóz	mannóz	H
C_3	glükóz	H	mannóz
G	glükóz	mannóz	H

R=risztózamin; X_1=Cl; R_2=X_2=X_3=H; R_5=Q=CH_3; R_6=OH

Factorok A-41030	X_1	X_2	X_3	R_6
A	Cl	Cl	Cl	H
B	Cl	Cl	H	H
C	Cl	Cl	Cl	galaktóz
D	Cl	H	Cl	H
E	Cl	H	H	H
F	Cl	Cl	Cl	galaktozil-galaktóz
G	Cl	Cl	Cl	galaktozil-galaktóz
A-47934	Cl	Cl	Cl	OSO_3H

R=R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=X_4=Q=H

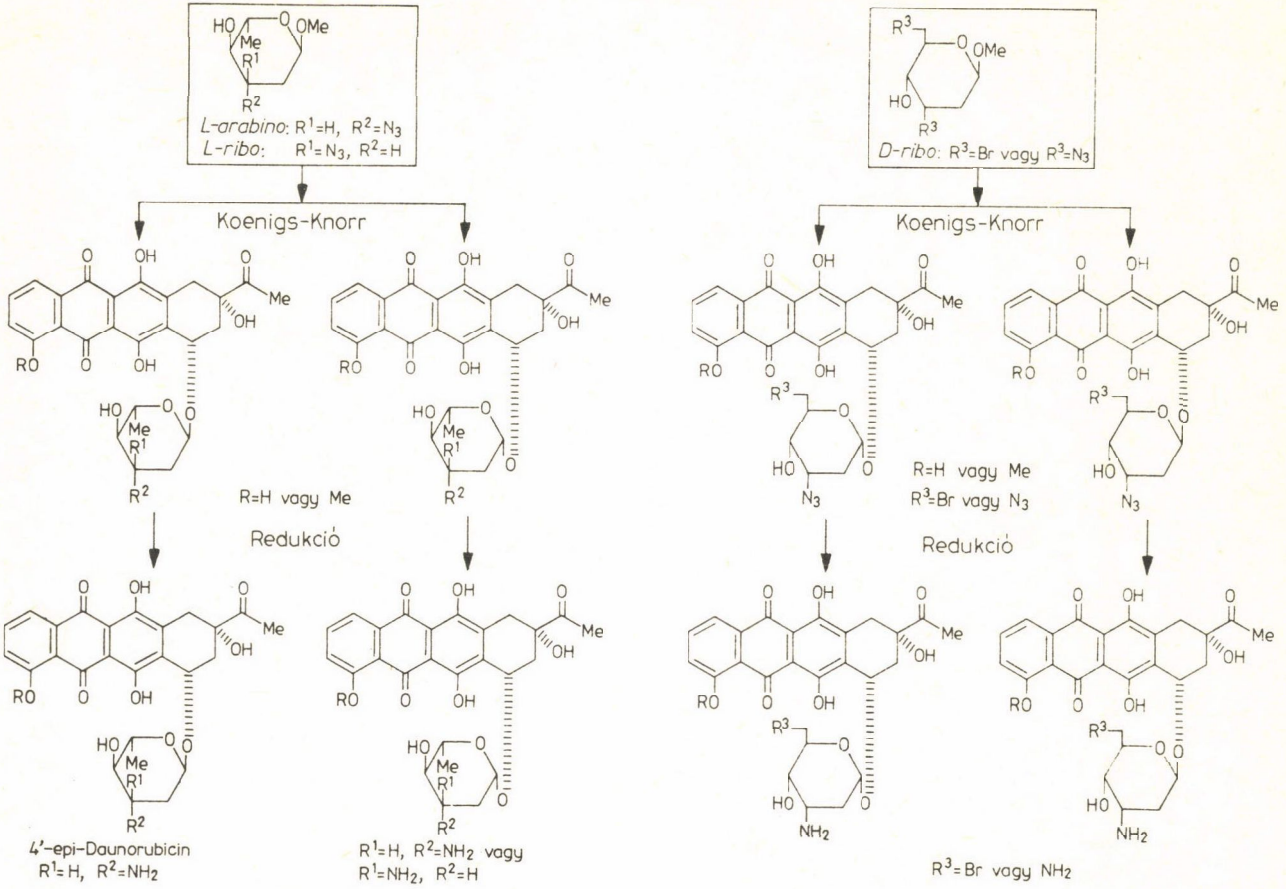
30. ábra. Újabb risztomicin-típusú glikopeptid antibiotikumok



Daunomicin (Daunorubicin)	R^1 = OMe; R^2=R^4=H; R^3=OH
Adriamicin (Doxorubicin)	R^1 = OMe; R^2=R^3=OH; R^4=H
Karminomicin (Carubicin)	R^1 = R^3=OH; R^2=R^4=H
4'-Epi-adriamicin	R^1 = OMe; R^2=R^4=OH; R^3=H
4'-Dezoxi-adriamicin	R^1 = OMe; R^2=OH; R^3=R^4=H
4'-Demetoxi-daunomicin	R^1 = R^2=R^4=H; R^3=OH

31. ábra. Rákellenes hatású antraciklin-glikozid antibiotikumok

kapcsán mellékhatásuk, különösen kardiotoxicitásuk komoly problémát jelent. Ezt elsősorban a molekulában levő L-*lixo*-konfigurációjú daunózaminnak tulajdonítják. Ezért új antraciklin antibiotikum analogonok előállításával világszerte intenzíven foglalkoznak. Ezideig legígéretesebbnek a 4'-epi-analogonok mutatkoznak, melyben a



32. ábra. Új szintézis módszer félszintetikus antraciklin-glikozid antibiotikumok előállítására

daunózamint az aktinoidin egyik cukorkomponensére, az akózaminra cserélték ki. Jelenleg a 4'-epi-doxorubicin hazai kipróbálását az Országos Onkológiai Intézetben végzik. Új — elsősorban a cukorrészen módosított — antraciklin-glikozid antibiotikum analogonok előállításával elsőként hazánkban az MTA Antibiotikum Kémiai Tanszéki Kutatócsoportban mi kezdtünk el foglalkozni (32. ábra).

Munkánk elsődleges célja az volt, hogy a kitűnő kristályosodási készséggel rendelkező azido-cukorszármazékaink ezen tulajdonságait a Koenigs-Knorr szerint preparált antibiotikum molekulákra is átörökítsük.

Így a hagyományos szintézis utakkal szemben az amino-csoport átmeneti védelmét és a védőcsoport utólagos eltávolítását is megtakaríthattuk. Végül pedig egy mesterségesen csökkentett aktivitású katalizátor jelenlétében az azido-csoportot szelektíven redukáltuk.

Azt tartják, hogy egy tudományos felfedezés és annak gyakorlati megvalósítása között eltelt idő annál rövidebb, minél szorosabb az alapkutatás és a termelés összefonódása. Kívánatos lenne, hogy ez a terminus a jövőben Magyarországon is a lehető legrövidebbre csökkenjen, mert a hazai antibiotikum kutatás és gyártás csak így fog tudni helytállni a népek nagy versenyében.

AZ ANTIBAKTERIÁLIS KEMOTERÁPIA AKTUÁLIS ORVOSI PROBLÉMÁI

GRABER HEDVIG

(Fővárosi Tanács Péterfy Sándor Utcai Kórház Rendelő, Budapest)

Nagyon köszönöm az Akadémiai Kémiai Osztályának megtisztelő felkérését: örülök, hogy ezen a helyen elmondhatom az antibiotikus terápia orvosi gondjait. Ez az interdiszciplináris megbeszélés számomra azt jelenti, hogy a vegyész, aki a gyószeralkotás folyamatának első tagja visszajelzést kér a gyártótól, majd a betegágy mellett dolgozó orvostól: érdekli elméleti munkájának gyakorlati eredménye, az hogyan válik az alapkutatás a beteg ember számára haszonná.

A rendelkezésre álló idő a következő témák tárgyalását teszi lehetővé:

1. Az antibiotikumok orvosi felosztása
2. A cefalosporinok
3. Az aminoglikozidok és az egyéni adagolás
4. A mellékhatások
5. Helyesen használjuk-e az antibiotikumot?
6. Hogyan járul hozzá az antibiotikum-kutatáshoz a klinikai farmakológia?

A vegyész számára, úgy gondolom, az antibiotikum elsősorban érdekes vegyület — az orvost viszont klinikai hatása érdekli, amely az antimikróbás hatásra, a farmakokinetikára és a mellékhatások előfordulására épül. Azaz: mennyire hat az antibiotikum a kórokozóra, mennyire jut el a szervezeten belül a fertőzés helyére és valóban szelektív-e a toxicitása, nem ártalmas-e az emberre. Ebből a szempontból készült az antibiotikumok alábbi felosztása; e táblázatból beszélnék azokról a szerekről, amelyeket mind a kutató, mind a klinikus számára perspektivikusnak gondolok (1. ábra).

A *penicillin* áll ma is legközelebb az ideális antibiotikumokról alkotott képhez: baktericid, atoxikus, aránylag olcsó — egyetlen hátránya, hogy allergizál. Fejlesztése jórészt a 6-APA (6-amino-penicillánsav) 6-os helyén való módosításokkal történt — így szélesedett az egyes készítmények hatásspektruma.

A 7-ACA (7-amino-cefalosporánsav) módosítására több a lehetőség (2. ábra):

A *cefalosporinokat* I., II. és III. generációs készítményekre osztják fel (3. ábra): már az első generáció tulajdonságai kitűnőek: baktericidek, atoxikusak, a penicillinnél kevésbé allergizálnak és szélesebb spektrumúak; ellenállnak a Staphylococcus-laktamáz bontásának.

ANTIBIOTIKUMOK

BAKTERICID

ATOXIKUSAK

BÉTA-LAKTÁMOK

PENICILLINEK

BENZYLPENICILLIN
METICILLIN
OXACILLIN
AMPICILLIN
CARBENICILLIN
MEZLOCILLIN
AZLOCILLIN

CEFALOSPORINOK

I. GENERÁCIÓ
II. GENERÁCIÓ
III. GENERÁCIÓ

IMIPENEM
MONOBACTAM

TOXIKUSAK

AMINOGLIKOZIDOK

(STREPTOMYCIN)
GENTAMICIN
TOBRAMYCIN
SISOMICIN
AMIKACIN
NETILMICIN

EGYÉB SZERKEZETEK

VANCOMYCIN
RIFAMPICIN

STATIKUS

SZÉLES KESKENY SPEKTRUMÚ

OXYTETRACYLIN
DOXYCYCLIN ERYTHROMYCIN

CHLORAMPHENICOL

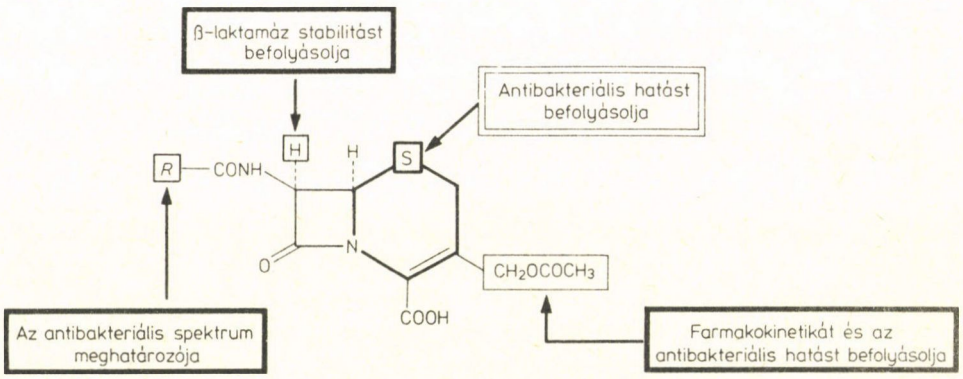
FONTOSABB CHEMOTHERAPEUTIKUMOK

SULPHAMIDOK
SUMETROLIM
NITROFURANTOIN, NALIDIXSAV, OXOLINSAV

ANAEROBOKRA IS

LINCOMYCIN
CLINDAMYCIN
METRONIDAZOL

1. ábra. Az antibiotikumok felosztása orvosi szemszögből



2. ábr. A 7-ACA módosítási lehetőségei

I. Generáció

Cefalotin (Keflin, Ceporacin)
Cefaloridin (Ceporin)
Cefacetril (Celospor)
Cefalexin (Keflex, Pyassan)

II. Generáció

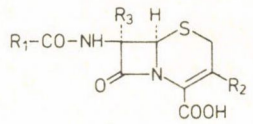
Cefamandol (Mandokef)
Cefuroxim (Zinacef)
Cefoxitin (Mefoxin)

III. Generáció

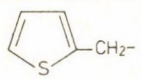
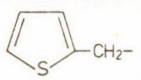
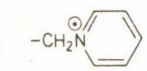
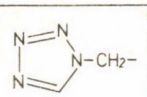
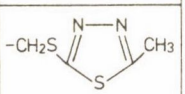
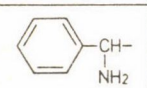
Cefotaxim (Claforan)
Cefoperazon (Cefobid)
Ceftriaxon (Rocephin)
Ceftazidim (Fortum)
Moxalaktam (Lamoxan, Latamoxef)

3. ábra. Cefalosporinok generációk szerint

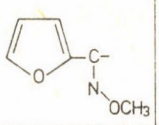
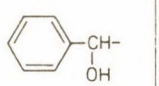
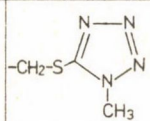
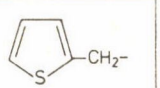
A II. generáció spektruma szélesebb, a gram-negatívok által termelt laktamázokkal szemben is ellenállóbbak, félidejük hosszabb mint a cefalotiné, metabolikusan stabilak, napi adagjuk 4,5—8 g között van (a cefalotiné 12 g súlyos fertőzésekben). Az I. és a II. generáció fontosabb származékainak a 4. ábrán, a III. generációs készítmények képleteit az 5. ábrán mutatom be.



I. GENERÁCIÓS CEFALOSPORINOK

R_1		R_2
	Cefalotin	$-CH_2-O-CO-CH_3$
	Cefaloridin	
	Cefazolin	
	Cefalexin	$-CH_3$

II. GENERÁCIÓS CEFALOSPORINOK

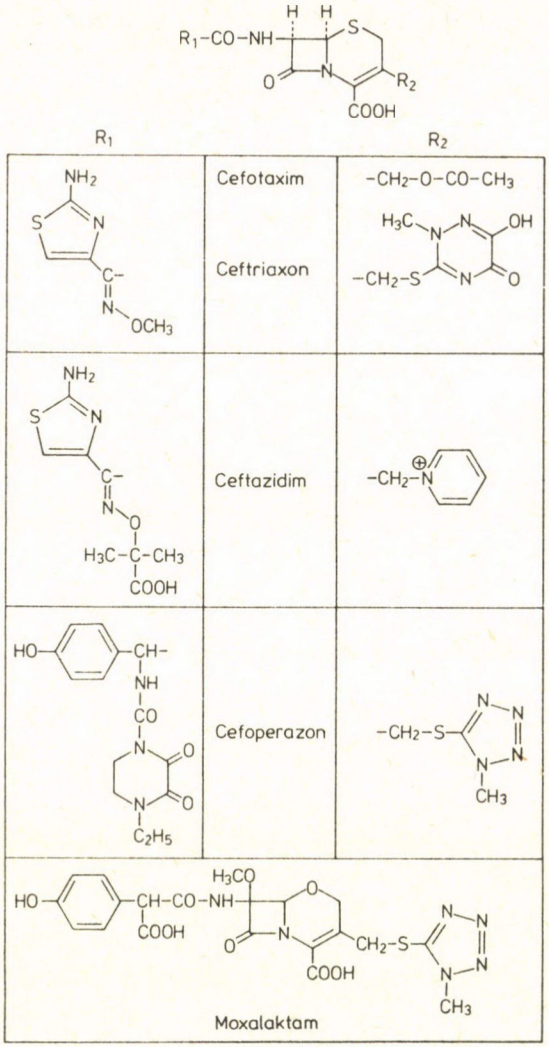
R_1		R_3	R_2
	Cefuroxim	-H	$-CH_2-O-CO-NH_2$
	Cefamandol	-H	
	Cefoxitin	$-OCH_3$	$-CH_2-O-CO-NH_2$

4. ábra. I. és II. generációs cefalosporinok szerkezete

A cefuroxim, cefotaxim, ceftriaxon, ceftazidim 7-es helyén kapcsolt oxim csoport rendkívül előnyös a mikrobiológiai aktivitásra; a cefamandol, cefoperazon és moxalaktám 3-as helyén látható metil-tiometil-tetrazolil a farmakokinetikát javítja, ugyanakkor azonban két nem kívánatos hatás hordozója: alkoholintoleranciát okoz és csökkenti az egyik alvadási faktornak, a protrombinnak a képzését — így vérzéses szövődményekre hajlamosít. E veszélyessé válható mellékhatást elsősorban a moxalaktám alkalmazásakor írták le. Az antimikróbás hatást legjobban a MIC érték jellemzi — az 1. táblázatban erre vonatkozó adatok találhatók.

A cefalosporinok szervezeten belüli sorsát tekintve, azt látjuk (2. táblázat), hogy kiürülési félidejük 0,6 órától egész 6—8 óráig változik — és változó az egyes biológiai folyadékokban mérhető szintjük is.

A 2. táblázatból kitűnik az egyes származékok félideje, adagja, adagolási gyakorisága közötti különbség, a generációnként fokozódó szöveti szint. A III. generáció egyes származékai az epében olyan magas szintet érnek el (cefoperazon: 1000 mg/l felett), hogy a nagy töménységben a bélbe zúduló antibiotikum képes a bélflóra megváltoztatására, disbakterózis, hasmenés előidézésére. A liquorban csak a



5. ábra. III. generációs cefalosporinok szerkezete

III. generáció tagjai érnek el számottevő koncentrációt — e szerek talán legnagyobb jelentősége, hogy a Gram negatív meningitisekben iv. adás mellett terápiás hatásúak — e betegségek azelőtt 80%-ban halálos kimenetelűek voltak, még direkt a koponyaűrbe adott antibiotikum kezeléssel is.

Saját esetünk, 27 éves fiatalember, kórházunk baleseti sebészetére került koponyaalapi töréssel, következményes E. coli meningitissel. Napi 2 g iv. ceftriaxon hatására gyors gyógyulást észleltünk. A liquorban a ceftriaxon koncentrációja 30—40 mg/l volt, míg a kórokozó MIC, MBC értéke 1 mg/l alatt maradt — így a gyors gyógyulás érthető.

1. táblázat:

Fontosabb cefalosporinok MIC_{50} értékei
Staphylococcus, Gram negatív pálcák, Pseudomonas és Bact. fragilis ellen

Készítmény	Staphylococcus	Gram negatív laktamáz*		Pseudomonas	Bact. fragilis
		–	+		
	minimális inhibitor koncentráció mg/l				
I. generáció:					
Cefalotin	< 1	⩽10	rez.	rez.	rez.
Cefaloridin	< 1	⩽10	rez.	rez.	rez.
Cefalexin	< 1	⩽10	rez.	rez.	rez.
II. generáció					
Cefuroxim	⩽1—2	⩽5—10	⩽10—20	rez.	rez.
Cefamandol	⩽1—2	⩽5—10	⩽10—20	rez.	rez.
Cefoxitin	⩽1—2	⩽5—10	⩽10—20	rez.	⩽10
III. generáció					
Cefotaxim	⩽10	⩽0,1	⩽1,0	16—32	~10
Cefoperazon	⩽10	⩽0,1	⩽1,0	8—16	~10
Ceftazidim	⩽10	⩽0,1	⩽1,0	2—8	~10
Moxalaktám	⩽10	⩽0,1	⩽1,0	16—32	~10
Ceftriaxon	⩽10	⩽0,1	⩽1,0	16—32	~10

* laktamáz – : nem termel laktamázt
laktamáz + : laktamáz-termelő

2. táblázat

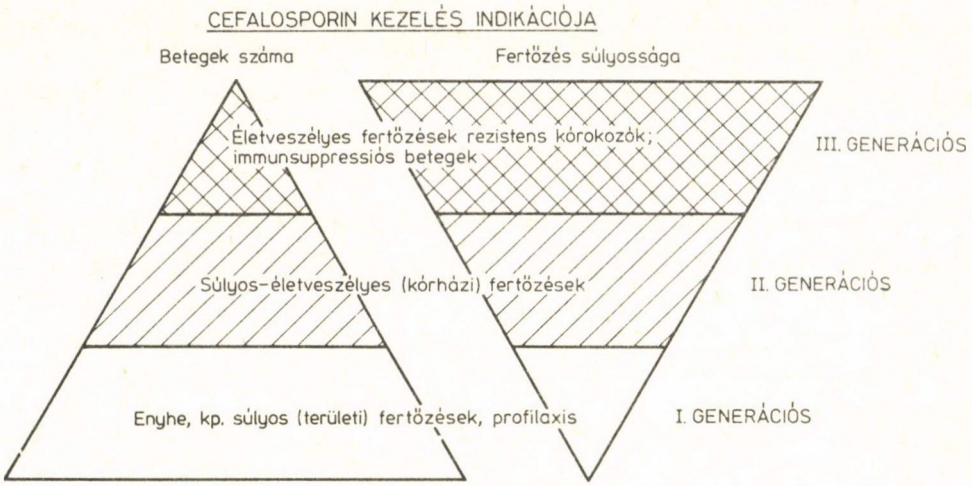
Fontosabb cefalosporinok farmakokinetikai adatai

Készítmény	Félidő, óra	Napi adag, g	Elérhető max. szintek, mg/l		
			Serum	Epe	Liquor
Cefalotin	0,6	12	30	0	0
Cefamandol	1,0	6—8	100	20	0
Cefuroxim	1,4	4,5	120	25	?
Cefoxitin	0,8	6—8	100	20	0
Cefotaxim	0,9	4—6	150	23	8
Cefoperazon	2,0	4	150	1500	10
Ceftazidim	1,8	4	160	40	12
Moxalaktám	2,2	4	180	170	40
Ceftriaxon	6—8	2—(4)	180	400	40

A cefalosporinok dzsungeljében az indikációs terület sémával (6. ábra) próbálnám bemutatni. A felfelé keskenyedő háromszög a betegek csökkenő számát, a felfelé szélesedő a fertőzés súlyosságának fokozódását kívánja jelképezni.

A III. generációval való takarékoskodás szükséges azért, hogy hatékonyságukat megtarthassuk; de ezt írja elő rendkívül magas áruk is (egy napi adag 30—50 dollár).

Cefalosporinokkal itthon elég mostohán állunk. Mindössze egy éve van II. generációs készítményünk — e téren előre kell lépnünk: importtal, licenc gyártással

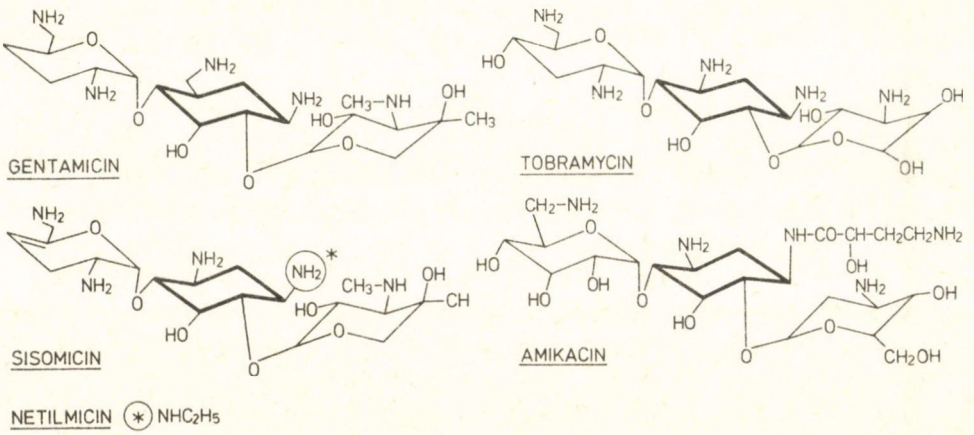


6. ábra. Cefalosporinok indikációs területe

vagy fejlesztéssel. Reméljük, a Biogal cefalosporin programja eredményez majd hatékony magyar cefalosporin-készítményt.

Röviden említeném az új beta-laktámokat, a *monolaktám*-csoportot és a *thienamycin*t, amelyek az elmúlt évben kerültek klinikai forgalomba külföldön. Spektrumuk széles, farmakokinetikájuk kitűnő — jelentőségük kétségtelenül nagy, de talán ma még nem tekinthető át teljesen. Hazánkban egyelőre nincsenek.

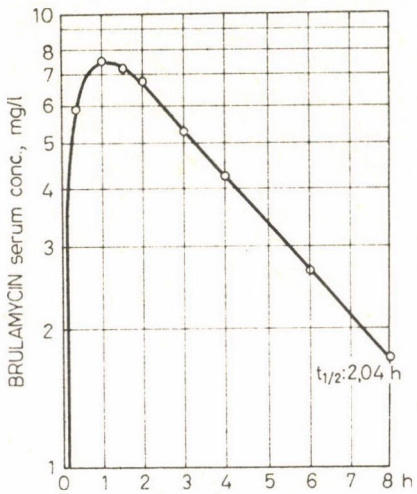
Kiemelt tárgyalást érdemelnek az *aminoglikozid* antibiotikumok is: az elterjedten használt szerek között a leghatékonyabbak. Magyar készítmény is van: nagy jelentőségű a Biogal tobramycinje (Brulamycin^R), amelyet egyedül gyártanak az Eli Lilly et Co-n kívül. A Chinoin pedig gentamicint gyárt. Képletüket a 7. ábra



7. ábra. Aminoglikozidok szerkezeti képletei

szemlélteti. Az egyforma struktúra magyarázza, hogy farmokokinetikájuk gyakorlatilag azonos. A két félszintetikus származék, a netilmicin és az amikacin a központi gyűrű 1-es helyére kapcsolt csoport révén szélesebb spektrumú a többinél: a gentamicint, tobramycint, sisomicint inaktiváló bakteriális enzimek ugyanis e csoportok miatt nem férnek hozzájuk. A netilmicin toxicitása kisebb a többi aminoglikozidnál.

Az aminoglikozidok hatékonyak a Staphylococcusok és a Gram negatív bélbaktériumok 75—96%-ára, és ezek a baktériumok jelenti ma a legnagyobb veszélyt



8. ábra. Tobramycin (Brulamycin) szérum-szint görbéje egészséges fiatal egyénen, 8 eset átlaga

a betegek számára. A bakteriális rezisztencia terjedése azonban ijesztő: a gentamicin hazai forgalombakerülésekor a Pseudomonas és a Proteus mirabilis törzsek 100%-ára hatott — míg ma az érzékeny törzsek aránya csak 40, ill. 70%, saját bakteriológiai anyagunkban.

Az aminoglikozidok farmakokinetikáját a tobramycin példáján mutatom be: im. injekcióból gyorsan és teljesen felszívódik; szájon át adva nem. Iv. adható, ha az im. injekció nem ajánlott. Egészséges fiatal emberen 1 mg/kg im. adag után 5—7 mg/l-os csúcskoncentrációt ér el a szérumban, majd mintegy kétórás félidővel kiürül, a vesén át, változatlan formában (8. ábra).

A vese szűrő funkciójának csökkenésekor a félidő megnő, teljes veseelégtelenség esetében akár 45 órára. Az aminoglikozidok toxicitása nem elhanyagolható: károsíthatják a vesét és a hallást. A tankönyvek és tájékoztatók ezért egyéni adagolást ajánlanak: 1,0—1,5 mg/testsúly kg-ot. A tapasztalat szerint azonban a testsúly önmagában nem ad elég támpontot az egyéni dozirozáshoz, ha hatékony és biztonságos kezelést akarunk alkalmazni, több adatot kell számításba vennünk.

Két példával illusztrálható: 20 éves fiatalembernek Staphylococcus okozta szívbelhártyagyulladása a tankönyv szerinti adagolás (3 × 80 mg tobramycin) mellett nem változott: a szérumszint nem érte el a terápiás tartományt. Ellenőrzés mellett emelve az adagot 4 × 120 mg bizonyult hatékonynak — erre a beteg meggyógyult.

A másik, szomorúbb eset: 3 × 80 mg, majd 4 × 80 mg gentamicin 60 éves betegben halálosan végződő veseelégtelenséget okozott. A terminális szakban a gentamicin szérumszintje a megengedett háromszorosa volt.

Az egyéni adagoláshoz számos nomogram áll rendelkezésre. Magunk is dolgoztunk kis személyi számítógépes programot, amely a beteg kora, neme, testsúlya, testmagassága és veseműködése szerint megadja a kívánt aminoglikozid

3. táblázat

Az antibiotikumok lényegesebb mellékhatásai

Penicillinek	Allergia (10%)
Cefalosporinok	Helyi vénagyulladás, allergia (1 −)
	Egyesek: alkoholintolerancia, vérzési hajlam
Aminoglikozidok	Hallás, veseártalom
Tetracyclinek	Máj, veseártalom
Chloramphenicol	Csontvelőártalom
Clindamycin	Pseudomembranaceus colitis
Nalidixsav	Fényérzékenység
Oxilonsav	Idegrendszeri tünetek
Nitrofurantoin	Idiopathiás pseumonitis
Sulfonamidok	Allergia, vese-, májártalom
Rifampicin	Májártalom
Minden szájon át adott ab.	Gyomor-bélpanaszok
Minden antibiotikum	Saját bélfólra megzavarása,
	Felülfertőződés rezisztens törzzsel
	Bakteriális rezisztencia terjesztése

adagot. A módszer újdonsága, hogy szintméréssel kombinálható és az adag a szintmérés alapján korrigálható. Az elmúlt években végzett vizsgálataink szerint, ha az aminoglikozidot testsúly szerint adagoljuk, úgy az esetek 50, ha testmagasságot, kort, veseműködést is tekintetbe vesszük, 70%-ban érhető el az ideális vérszint — míg szérumszint ellenőrzéssel 100%-ban. Ilyen körülmények között az aminoglikozidokkal elérhető terápiás siker 80—90%-ban bekövetkezik, a mellékhatások pedig csak 1—3%-ban jelentkeznek.

Az *aminoglikozidok* hatékonyságának és toxicitásának ismeretében felmerül a kérdés: van-e e szereknek ma is perspektívája? Véleményem szerint igen: soká nélkülözhetetlenek maradnak még súlyos, életveszélyes sepsisekben, súlyos húgyúti fertőzésekben, csökkent immunitású betegek fertőzéseiben. Toxicitásuk pedig, megfelelő adagolással minimálisra csökkenthető.

A *mellékhatások*, amelyek az antibiotikumokkal együttjárnak impozáns listát adnak még akkor is, ha csak a legfontosabbakat soroljuk fel (3. táblázat).

Két különleges mellékhatást kiemelnék: A chloramphenicol közismerten csontvelő ártalmat okoz, általában azonnal jelentkező, dózisfüggő, reverzíbilis: tehát észrevehető és el is kerülhető. Van azonban egy egyéni érzékenységen alapuló formája

is, amely nem dódisfüggő, késleltetetten jelentkezik és rendszerint halálos. Véletlenszerű, nem számítható ki előre és késleltetett volta miatt sokszor a rendelő orvos nem is értesül az okozott ártalomról.

A 71 éves férfi prostatectomia során mindössze 2 × 1 g chloramphenicolt kap; az urológiai osztályt teljes jólétben hagyja el. Két hónap múlva teljes vörös-, fehérvérsejt, vérlemezke hiányban, csontvelő sorvadás és következményes sepsis tünetei között meghal.

Ilyen eset előfordulása — szerencsére — ritka, az egyes szerzők valószínűségét 1 : 500, ill. 1 : 40 ezer-re teszik. Egyetlen ilyan beteg észlelése azonban elég ahhoz, hogy tudjuk: a chloramphenicolt csak azon a szűk területen alkalmazhatjuk, amelyben

4. táblázat

Az antibiotikumok helyes adásának nehézségei

Objektívek:	1. Elégtelen mikrobiológiai háttér (a kórokozó megállapítása nehéz)
	2. Korszerűtlen antibiogramok (a forgalomban lévő érzékenységi testkorongok elavultak; modern antibiotikumokról még nincsenek)
	3. A bakteriális rezisztencia fokozódik
	4. Egyre súlyosabb betegek kezelendők (idősek, immunsuppressio alatt állók, daganatban szenvedők, politraumatizáltak)
Szubjektívek:	5. Az orvos segíteni akarása miatt könnyebben rendel antibiotikumot, mint indokolt volna
	6. E magatartását elősegíti a beteg, ill. hozzátartozójának igénye, nyomása

valóban indokolt, banális fertőzésekben nem adható. Riasztó mellékhatás az ugyancsak egyéni érzékenységen alapuló, véletlenszerű nitrofurantion-pneumonitis, amely magas lázzal, légszomjjal, a légzőfelület beszűkülésével jár — ez azonban a szer kihagyására napok alatt gyógyul.

Ha az antibiotikumok áldásait és ártalmait végiggondoljuk, jogos a kérdés: helyesen használjuk-e őket? Attól tartok, e céltól mind hazai, mind világviszonylatban messze vagyunk. Amerikai adat szerint 1979-ben 6000 kórlap átvizsgálásakor kiderült, hogy a terápiásan adott antibiotikumok 38—66%-a, a profilaktikus 80%-a fölösleges volt és fölösleges volt az okozott mellékhatások 92%-a is! Saját körülményeink között az antibiotikumok helyes, kritikus adásának nehézségeit a 4. táblázatban szemléltetem.

Következményesen a fogyasztott antibiotikumok mennyisége a reális szükségletnek 2—3 szorosa: 1983-ban annyi volt, amennyivel az ország teljes lakosságát lehetne egyszeri kezelésben részesíteni. Ennek megfelelően növeltük a bakteriális rezisztenciát, okoztunk fölösleges mellékhatásokat és fölösleges költségeket.

Az elmondottakból következik, hogy amikor a *klinikai farmakológiá*nak az antibiotikumok területén betöltött *szerepé*ről beszélünk, nem elég az új vegyületekről

szólni, hanem ismerni kell feladatait a bevált antibiotikumok helyes használatában is (5. táblázat).

Saját csoportunk évente kb. 6000 bakteriális tenyésztésből mintegy 3000 baktériumtörzset izolál és határozza meg érzékenységét régi és új antibiotikumok iránt (Dr. Árr Magdolna mikrobiológus); mintegy 600 antibiotikumszint meghatározást végzünk (Dr. Csiba András vegyész); farmakokinetikai számításainkat és program-

5. táblázat

A klinikai farmakológia feladatai az antibiotikumok területén

Új antibiotikummal	Bevált antibiotikummal
Mikrobiológia:	
screening klinikai törzsekkel	egyéni antibiogramok a rezisztencia helyi alakulásának figyelése
Farmakokinetika:	
vizsgálatok egészséges önkéntesekkel	egyéni adagolás kidolgázása: időseken, máj-, veseelégtelenségben (terheseken, újszülötteken)
Klinikum:	
első terápiás értékelések	folyamatos terápiás értékelés
alapközlemények	továbbképzés

jainkat Dr. Deutsch Tibor egy. adjunktus, külső munkatársunk irányítja; a farmakokinetikai és klinikai értékeléseket évente 2-3, esetleg 4 antibiotikummal klinikai farmakológus és belgyógyász kollegáimmal (Dr. Ludwig Endre, Dr. Magyar Tamás, Dr. Ternovszky Éva és Dr. Székely Éva) végezzük.

Az antibiotikumokról a vegyészeknek szóló rövid visszajelzés azt mutatja, hogy még sok kérdés megoldatlan. Hatások és mellékhatások, rezisztens kórokozók, súlyos betegek: megannyi komoly feladat, lélegzetelállítóan érdekes probléma, sok közös munkát jelent nekünk: vegyészeknek és orvosoknak. Remélem, még sok alkalmunk lesz közös eredmények, sikerek elérésére és ilyen interdiszciplináris megbeszélésekre.

IRODALOM

Ceftazidime: J. Antimicr. Chemother. 8. Suppl. B. 1—103. 1981.
Ceftazidime in clinical practice. J. Antimicr. Chemother. 12. Suppl. A. 1—409. 1983.
Current status of cefotaxime sodium. Rev. Infect. Dis. *4*. S. 281—488. 1982.
Decision making in aminoglycoside therapy. J. Antimicr. Chemother. *8*. Suppl. A. 1—151. 1981.
ITZPATRICK, B. J., Standiford, H. C.: Comparative evaluation of moxalactam. Pharmacother. 2. 197—212. 1982.
Graber H.: Antibiotikumok kilinikai farmakológiája. Doktori értekezés. Budapest, 1980.
Jackson, G. G.: Present status of aminoglycoside antibiotics. Clin. ther. *1*. 3—19. 1977.
Netilmicin. J. Antimicr. Chemother. *13*. Suppl. A. 1—83. 1984.
Reiner, R.: Antibiotics. G. Thieme Verlag. Stuttgart—New York. 1982.
Simon, C., Stille, W.: Antibiotika-Therapie in Klinik und Praxis. Schatta uer Verl. Stuttgart. 1983.
Symposium on cefoperazone sodium. Drugs. *22*. S. 1. 1—124. 1981.
Symposium on ceftriaxone. Chemotherapy. *27*. S. 1. 1—103. 1981.

ANTIBIOTIKUMOK FERMENTÁCIÓS ELŐÁLLÍTÁSÁNAK KUTATÁSI ÉS GYÁRTÁSI PROBLÉMÁI

PÓLYA KÁLMÁN

(BIOGAL Gyógyszergyár, Debrecen)

Az elmúlt időben igen sokat hallottunk a biotechnológiáról, a biotechnológia potenciális lehetőségeiről, messze vezető jövőjéről. Az antibiotikumok biotechnológiai gyártása, azaz fermentációja a kezdetektől eltelt negyven év során a gyószergyártás egyik meghatározó iparágává vált s jelentősége továbbra is növekvőben van (1. táblázat). Emellett az antibiotikum fermentációs ipar fejlődése rendkívül sok olyan új

1. táblázat

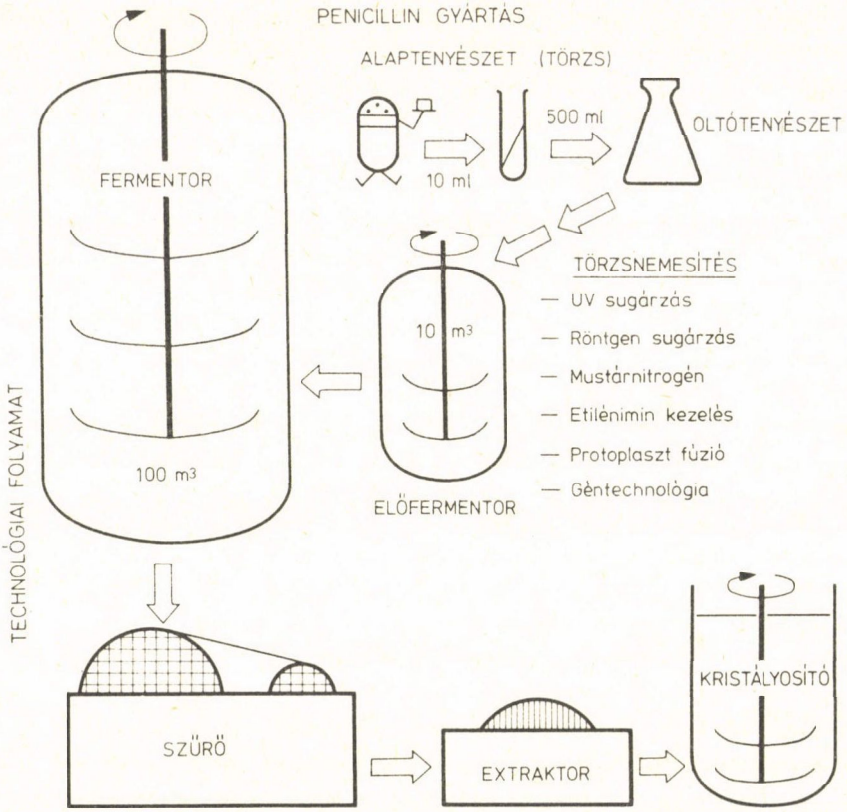
A fermentációs termékek és a fermentált antibiotikumok részesedése a világ gyógyszeriparában, forgalmi adatok alapján (1982)

A világ *gyógyszertermelése:*
80 milliárd $,
Ebből: *fermentációs termék*
18 milliárd $,
Ebből: *antibiotikum*
8 milliárd $,
Ebből: *cephalosporin*
3 milliárd $

eredményt hozott, amelyek a biotechnológia mai rohamos fejlődésének egyik alapját képezik.

Mivel az antibiotikumok — ezek között is a penicillin — biotechnológiai gyártása tekinthető a legfejlettebbnek, valamennyi jelentős volumenű biotechnológiai gyártás között, ezért jelen előadás talán arra is alkalmas lesz, hogy egy modern biotechnológiai eljárás — a penicillin-gyártás — példáján a biotechnológia sarkalatos pontjairól, az *élő sejt*ről — amely a jelen esetben mikroorganizmus —, a mikroorganizmus tenyésztésére alkalmazott *technológiá*ról és a technológia kivitelezésére szolgáló *berendezés*ről képet adjon (1. ábra).

A biotechnológiában a számunkra hasznos folyamatokat végbevívő élő objektum lehet növényi vagy állati sejt, szövet vagy mikroorganizmus — a legtöbbször mikroorganizmus. A mikroorganizmusok elsődleges fontossága könnyen magyarázható: ipari méretekben is aránylag könnyen tenyészthetők, gyorsan növekednek és



1. ábra. A penicillin biotechnológiai előállításának sémája

gyors anyagcserét folytatnak, valamint viszonylag olcsó tápanyagokon képesek megélni.

Az antibiotikumok előállítására is mikroorganizmusokat alkalmaznak: így gombákat, például penicillin esetén *Penicillium chrysogenum*ot; sugárgombákat, például neomicin esetén *Streptomyces fradiae*t; vagy bacillusokat, mint bacitracin esetén a *Bacillus subtilis*t.

Sokan kerülik a kifejezést: szekunder anyagcsere, mégis — a könnyebb érthetőség kedvéért — kénytelen vagyok ezt a kifejezést én is használni. Az antibiotikumok szekunder anyagcseretermékek. Jelenlegi nézőpontunkból ez főként azt jelenti, hogy az antibiotikum szintézise látszólag nem szükséges az azt termelő mikroorganizmus életfolyamataihoz. Nem tudjuk, miért alakult ki egyes mikroorganizmusokban az antibiotikum termelés képessége.

A természetben található „vad" törzsek antibiotikum termelőképessége igen kicsi, ezért a termelés ipari megvalósításának érdekében a mikroorganizmus számára látszólag értelmetlen szekunder anyagcserefolyamatok felerősítése, a genetikai módszereken alapuló *törzsnemesítés* alapvető követelmény.

A felfokozott termelőképességű mikroorganizmusok általános tulajdonsága az, hogy továbbtenyésztés közben — amint azt a 2. ábra első oszlopa mutatja — minden generációváltásnál valamit veszítenek termelőképességükből: a törzsek az átoltások során úgy változnak meg, hogy tulajdonságaikban egyre inkább hasonlítanak a kiindulási „vad" törzsekhez, melyek nem vagy alig termeltek, de nagyon jól növekedtek. Ezért törzsnemesítésre akkor is szükség van, ha egy ipari törzsnek csupán a termelőképességét kívánjuk fenntartani.*

A törzsnemesítésben alkalmazott, mindmáig legsikeresebben művelt *hagyományos genetikai módszerek* lényege mindössze azt, hogy a termelő törzs spóráit (esetenként a vegetatív sejteket) valamilyen mutagén hatással kezeljük úgy, hogy azok nagy százaléka elpusztuljon, majd a túlélők között keresünk olyan genetikailag megváltozott egyedeket, *mutáns*okat, amelyek termelőképessége megnövekedett. A mutánsok döntő többsége azonban lényegesen kevesebbet termel a szülői törzsnél, ezért igen nagyszámú mutáns levizsgálása szükséges nagyobb termelőképességű törzs izolálásához.

A mutánsok szűrésének nehézsége az, hogy a termelőképesség megnövekedését igen nehéz észlelni. Ugyanis mutánsainkat általában szülői törzsre kidolgozott, optimált technológia segítségével tenyésztjük: adott táptalajon, adott hőmérsékleten s adott levegőzési viszonyok között. Így az új mutánsainktól kénytelenek vagyunk elvárni, hogy a régi technológiai keretek között termeljenek többet, s ez természetesen csak egy bizonyos határig lehetséges.

A hatvanas években a kutatók többségének meggyőződése volt, hogy minél lassúbb egy törzs primer anyagcseréje, annál erősebb annak szekunder anyagcseréje. Ma már tudjuk, hogy ez bizonyos szempontból igaz, de helyesen fogalmazva az az igazság, hogy ha egy törzs egy bizonyos táptalajon primer anyagcsere folyamatait túlzottan gyorsan hajtja végre, úgy represszíós jelenségek lépnek fel, melyek leállíthatják vagy fékezik a szekunder anyagcserét. Természetes ezért, hogy minél lassúbb primer anyagcseréjű törzseket izolálunk, annál nagyobb esélyünk van arra, hogy ezek között jól termelőket találjunk, melyek represszíós jelenségeket nem mutatnak.

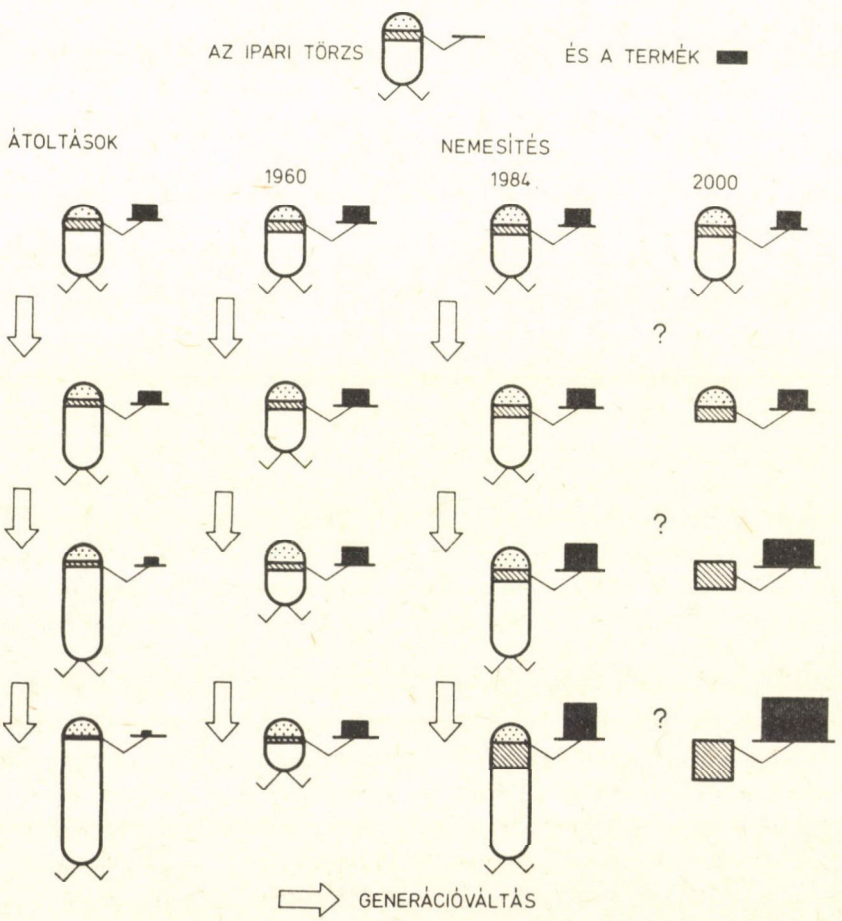
A hatvanas években ez az elv sorozatban eredményezte a lassúbbnál lassúbb primer anyagcseréjű törzseket. Ezek némelyikének szaporodóképessége annyira legyengült már, hogy alig lehetett őket tenyészteni. A nagyon vizuális 2. ábra második oszlopán láthatjuk, ez a törzsnemesítési elv eredményeit annak köszönhette, hogy a mikroorganizmus primer anyagcseréjét fékezni volt képes. Ha lehetne mérni, úgy ki lehetne mondani, hogy ezekben a mikroorganizmusokban a hatóanyag termeléssel

* Elvben arról is lehetne szó, hogy a törzseket nem oltjuk át, hanem valamilyen konzerv formájában, például liofilizátumként tároljuk. Minél tovább tároljuk azonban a törzset — például a törzs spóráit — annál gyengébb lesz annak csírázóképessége, sőt a csírázást követően növekedőképessége is. Ahhoz, hogy a növekedőképesség az eredeti szintre helyreálljon, több évig tárolt spóra esetén 2—5 átoltásra, tehát generációváltásra is szükség van. Emiatt a konzerválás — tárolás önmagában nem lehet megoldás

összefüggő mechanizmusok a hatóanyag termeléssel össze nem függő mechanizmusok rovására erősödtek fel. Más szavakkal a belőlük képződött biomassza egységnyi tömegre eső termelőképessége növekedett meg. Más kérdés, sikerült-e megfelelő mennyiségű biomasszát előállítani.

A hatvanas évek törzsnemesítése bizonyos idő után mint nemesítési stratégia használhatatlanná vált. A törzsek rendkívül érzékennyé váltak a fermentációs technológia optimumtól való legkisebb eltéréseire is. Nyilvánvalóvá vált, hogy a továbblépéshez a primer anyagcsere visszaszorítására, a repressziós jelenségek leküzdésére a továbbiakban más utat kell keresni. Erre új lehetőséget a modern fermentációs technológiák megjelenése nyújtott.

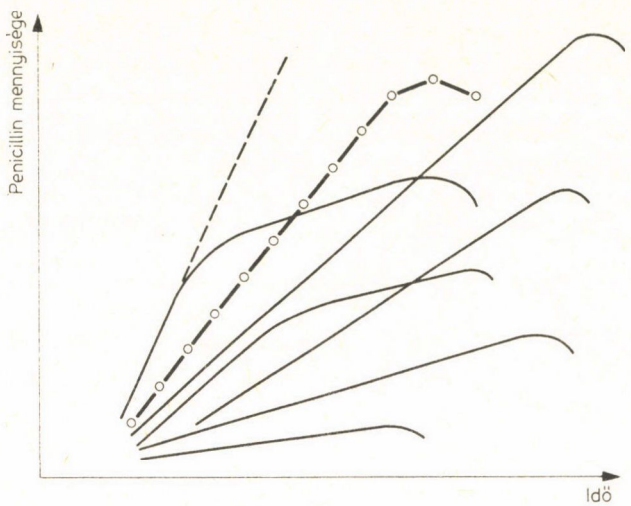
A mai törzsnemesítés — amint a 2. ábra harmadik oszlopa mutatja — elsősorban a termeléssel összefüggő folyamatok erősítését tűzi ki célul.



2. ábra. Az átoltások és a törzsnemesítés hatása az ipari törzsek növekedési készségére és termelőképességére

Ezzel velejár a termeléssel össze nem függő biokémiai folyamatok erősödése is, amelyek represszió jelenségekhez vezethetnek. Ennek elkerülése azonban ma már a technológia eszközeivel megoldható feladat.

Mint említettem, az új mutánsok kiválogatása során nehézséget jelent a termelőképesség fokozódását észlelni a szülői törzsre optimált fermentációs körülmények között. Ez különösen jelentős kérdéssé válik akkor, ha a technológiával,



3. ábra. Új mutánsok termelési görbéje (———) a szülői törzs termelési görbéjével (○——○) összevetve. A potenciális termelőképesség (– – –) megvalósítása a technológia feladata

a körülmények változtatásával kívánjuk szabályozni az üzemi fermentáció lefolyását. Mivel a mutánsok szűrése laboratóriumi rázott fermentációban történik, ahol a technológiával szabályzásra nincs mód, a feladat a *potenciális termelőképesség* megnövekedésének észlelése.

A 3. ábrán láthatjuk különböző *Penicillium chrysogenum* mutánsok penicillin termelési görbéjét a szülői törzzsel összehasonlítva. A bemutatott mutánsok közül a legtöbb rosszabbul termel, mint a szülői törzs. (A valós arány több nagyságrenddel rosszabb, mint az ábrán látható.) Van olyan mutáns is, amely jóval hosszabb fermentációs idő alatt többet termel, mint a szülői törzs. Találunk olyan törzset is, amely lényegesen kevesebbet termel az egész fermentációs során, azonban termelési görbéjét elemezve láthatjuk, rajtkészsége kiemelkedő. Ez a törzs rövid időre igen magas bioszintézis sebességre képes. Ez a törzs tekinthető perspektivikusnak: a genetikai módszerrel elértük, hogy gyors penicillin bioszintézisre legyen képes bizonyos körülmények között, s ez jelenti a potenciális termelőképesség megnövekedését. A technológia feladata az, hogy új törzsünk számára mostmár olyan feltételeket teremtsen, amely feltételek között a kezdetben csak rövid ideig tapasztalt

magas bioszintézis sebesség hosszú időn át, csaknem az egész fermentáció ideje alatt fennmaradjon.

Hazánkban minden ipari kutatóhely, és az ipari kutatóhelyekhez szorosan kapcsolódó Gyógyszerkutató Intézet foglalkozik törzsnemesítéssel. Az a tapasztalat alakult ki, hogy évi 3—5 000 új mutáns levizsgálása esetén évente 5—20% potenciális termelőképesség fokozódást lehet elérni, amely azután a technológia eszközeivel az üzemben vagy realizálhatóvá válik vagy nem.

A hagyományos genetikai módszereken túl távlatilag új lehetőségeket jelentenek a *modern genetikai* módszerek. A protoplasztfúzió során — igen leegyszerűsített képpel élve — két sejt genetikai állománya véletlenszerűen keveredik: az utódsejt mindkét szülői sejtből tartalmaz DNS szakaszokat. Így elvileg meg van arra a lehetőség, hogy két törzs előnyös tulajdonságait protoplasztfúzióval egyesítsük. Ezen túlmenően a módszer elvi lehetőséget nyújt akár új antibiotikumot szintetizáló törzs létrehozására is.

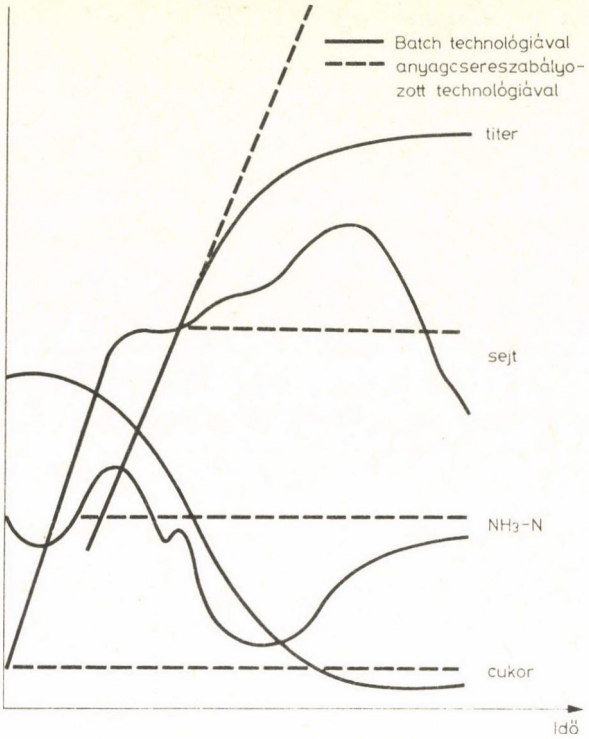
Sajnos, a protoplasztfúzióval történő törzsnemesítés is igen nagyszámú izolátum levizsgálását követeli meg. A protoplasztfúzió kutatásának Magyarországon kiemelkedő eredményei vannak: a JATE Mikrobiológia Tanszéke világszerte elismert eredményeket ért el a mikrobiális protoplasztfúzióval kapcsolatban. Hazánkban több helyen foglalkoznak a protoplasztfúzió törzsnemesítésben történő felhasználásával: a módszer ipari alkalmazhatósága mértékét a jövő dönti el.

A génklónozás távlati lehetőségeit ma még alig lehet becsülni. Azonban látni kell azt is, hogy a közeli jövőben az antibiotikum bioszintézis területén — és hasonlóan más, poligénesen determinált tulajdonság esetén — a közeli jövőben a lehetőségek igencsak korlátozottak. Ennek egyik oka az, hogy az antibiotikum szintézisében résztvevő gének klónozása során a szelekció igen nehéz; további ok, hogy a legtöbb antibiotikum esetén a szintézis mechanizmusa sem ismert pontosan, nemhogy a termelést limitáló lépés, amely lépésért felelős enzim génjét érdemes lenne klónozni; kérdéses az is, hogy a jelenleg meglévő vektorok képesek-e olyan magas expressziós szintet biztosítani, amely a már meglévő magas termelőképességű törzsek további javítását lehetővé tenné. A felsorolt és számos egyéb megoldatlan kérdés miatt az antibiotikum termelő törzsek nemesítésében a génklónozás gyakorlati alkalmazása még világszerte várat magára.

Szerencsére e technikának is van a világ élvonalába tartozó művelője hazánkban: az MTA Szegedi Biológiai Központ.

A mai törzsnemesítési stratégiákról elmondottakból következik, a *technológia* kidolgozása során a legfontosabb kutatási feladat annak megállapítása, hogyan lehet a fermentáció kiemelkedő bioszintézis-sebességet mutató szakaszát megnyújtani.

A 4. ábra bemutatja ennek a feladatnak a természetét. Először mérni kell a fermentációs folyamat nagy bioszintézis sebességet mutató szakaszában a legfontosabb biokémiai folyamatok sebességét. Ha ezen folyamatok sebességét prolongáljuk, joggal számíthatunk arra, hogy a fermentációs folyamat nagy bioszintézis-sebességet mutató szakasza jelentősen növekedni fog. A technológus számára ez a kérdés úgy



4. ábra. Néhány jellemző fermentációs paraméter alakulása, illetve alakítása batch és anyagcsereszabályzott technológiával

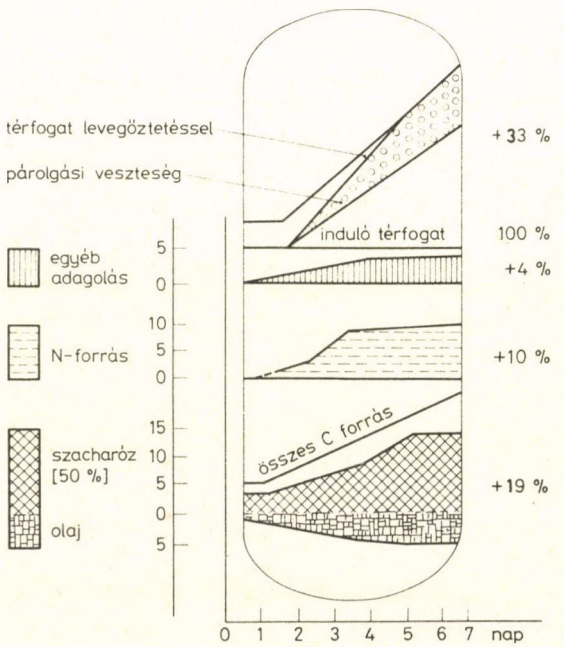
vetődik fel, mint az egységnyi sejttömegre eső szénforrás fogyasztási sebesség, a nitrogénforrás fogyasztási sebesség, az oxigén fogyasztás, a prekurzor anyagok fogyasztása vagy a CO_2 termelési sebesség optimális szinten tartása. Természetesen jobb lenne, ha pontosan tudnánk, a fenti paraméterek megváltozása milyen biokémiai folyamatokon keresztül hat az antibiotikumok szintézisére: például, egy határértéken túlmenő szénforrás fogyasztási sebesség mely pontokon okoz repressziót. Ma ezek a kérdések még jobbára megválaszolatlanok. A technológia kialakítása szempontjából szerencsére nagyon jelentős az is, ha meg lehet állapítani, hogy a fenti paraméterek milyen értékek között eredményezik az optimális termelési szintet.

Mindezekből már érezhető, hogy egy olyan fermentációs technológia, amely abból áll, hogy készítünk egy tápfolyadékot, ebbe beleoltjuk a mikroorganizmust, a rendszert jól levegőztetjük, hogy a mikroorganizmus jól szaporodjon, semmi esetre sem kecsegtethet optimális eredménnyel. Egy ilyen, általánosan elterjedt néven *„batch" technológiában* a termékképződés szempontjából optimális biokémiai folyamatsebességek csak véletlenül, rövid időszakra valósulhatnak meg, s ezért ezek technológiák általában alacsony hozamúak. Találóan „eldobott kő" technológiának is nevezik ezeket a fermentációs eljárásokat, mivel a fermentáció elindulása után nem

tehetünk mást, mint várunk, hogy annak vége legyen és meglátjuk majd, mi az eredmény. Meg kell jegyezni, minden antibiotikum gyártása kezdetben ilyen „eldobott kő" technológiával történik; ezért kicsi a hozam s részben ezért értékes az antibiotikum.*

A hozam növelése érdekében kifejlesztett *fed batch* elnevezésű technológiák szabályozzák a fermentáció lefolyását, az eszenciális biokémiai folyamatok sebességét. Ma a fermentációk szabályozásának általánosan elterjedt módja a tápanyagok és egyéb ingrediensek meghatározott ütemű adagolása. Ezáltal szabályozható a mikroorganizmus növekedési üteme, anyagcseréje, a különböző tápanyagok fogyasztásának sebessége. Ezen anyagcsereszabályzott technológiáknál több (például penicillin esetén 7—9) ingredienst adagolunk szabályzás érdekében.

Az 5. ábra a penicillin anyagcsereszabályzott fermentáció során alkalmazott néhány adagolást mutat be. Itt látható, hogy a fermentáció alatt az adagolások hatására jelentősen nő a térfogat, a párolgás okozta csökkenés ellenére is. Egy további anyagcsereszabályzási érdekesség: a Penicillium chrysogenum, mellyel jelenleg

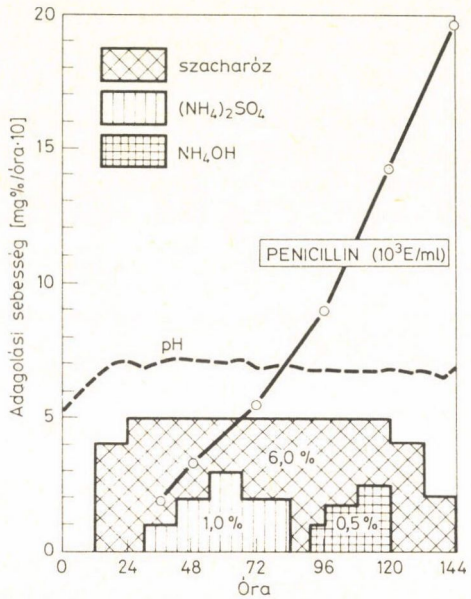


5. ábra. Adagolások és térfogatváltozások egy penicillin fed batch technológiánál

* Egyébként ebben az időszakban az antibiotikum a kis hozamú technológia mellett azért is magas áru, mert forgalmazását bizonyos szabadalmi jogok korlátozzák: ez a termék forgalmazásának extraprofitos korszaka. Szép eredménye a hazai antibiotikum-gyártásnak, hogy több termék esetén sikerült belépni a termék forgalmazásának extraprofitos korszakába. Például: Gyógyszerkutató Intézet-CHINOIN: gentamicin; Gyógyszerkutató Intézet-BIOGAL: tobramicin.

dolgozunk, a habzásgátlóként adagolt napraforgó- vagy szójaolajat is hasznosítja szénforrásként, ezért a szénforrás táplálási sebesség számításánál ezt is figyelembe kell venni.

Látható továbbá, hogy a tápfolyadék megfelelő pH értéken tartása szintén az anyagcsereszabályzáson keresztül valósul meg. A szénforrás adagolás mértékének növelésével a pH csökkentése érhető el, a különböző nitrogénforrások adagolásával pedig csökkenthető, ill. növelhető is a pH (6. ábra).

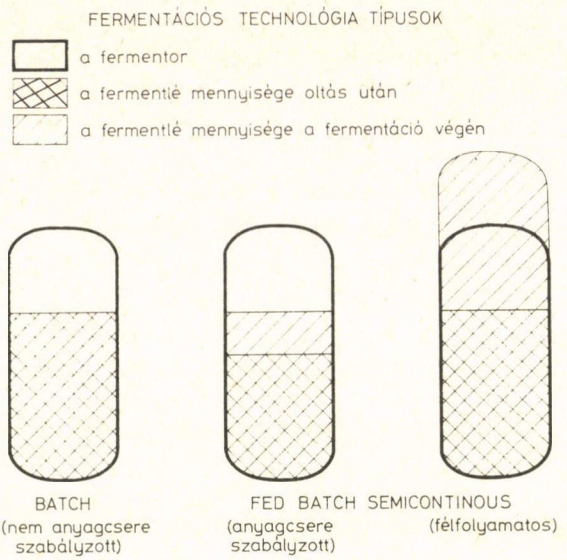


6. ábra. A pH tartása anyagcsereszabályzással egy penicillin fed batch technológiánál és a penicillin termelési görbe

Az ipari fermentációknál fontos kérdés, a fermentor hasznos térfogatát mennyire használjuk ki (7. ábra). A batch (nem anyagcsereszabályozott) fermentáció során a fermentor kapacitásának kihasználtsága jó: a térfogat a fermentáció során a párolgás miatt kismértékben csökken.

A fed batch (anyagcsereszabályzott) technológiánál viszonylag alacsony térfogatról kell indulni, hogy lehetővé váljon a különböző tápanyagok és egyéb ingrediensek beadagolása: ezért a fermentor kapacitásának kihasználtsága rosszabb.

A *semicontinous* (félfolyamatos anyagcsereszabályozott) technológia a fed batch technológia egyik változata, és ma már annyira magától értetődő változata, hogy szinte érthetetlennek tűnik, miért csak az utóbbi néhány évben terjedt el. Ez a technológia nem kényszerül alacsony térfogatról indulni, mint a fed batch, hogy legyen hely a később beadagolandó anyagoknak; magasabb térfogatról indul, és ha a térfogat eléri a fermentor hasznos kapacitását, akkor a fermentléből leereszt. Ennek a



7. ábra. A térfogatviszonyok alakulása különböző penicillin fermentációs technológiáknál

technológiának nemcsak az az előnye, hogy nyilvánvalóan jobban kihasználja a fermentor kapacitását, hanem az is, hogy az ilyen rendszerben még a termékképződés szempontjából optimális termékkoncentrációt is tartani lehet. Például penicillin fermentációk esetében 25—30 000 NE/ml penicillin tartalom fölött úgy tűnik, maga a penicillin magas koncentrációja is gátja lehet a termékképződésnek. Olyan ütemben kell tehát az adagolásokat és a leeresztéseket végezni, hogy a termék koncentrációja is optimális legyen.

Az előzőek talán azt is sugallhatnák, hogy a fermentációs folyamatok a kutatás, fejlesztés során szinte matematikai pontossággal tervezhetők. Sajnos, ez egyáltalán nincs így. Gyakran nemcsak a részletkérdésekben vannak bizonytalanságok, hanem a kiindulópontoknál is. Például nincs egzakt módszer az élő sejttömeg mérésére, habár ez az egyik legfontosabb jellemzője a fermentációnak. Ilyen kérdések miatt az antibiotikum fermentációk kutatásában, fejlesztésében a gyakorlott szakember egészséges szubjektivizmusa, intuíciója továbbra is alapvetően szükséges. A gyártási technológia kivitelezése során viszont már már a helyzet, a folyamatokat mikroprocesszorok irányítják: biológusként is ki merem jelenteni, az az ipari fermentációs technológia a jó technológia, amelynek kivitelezéséhez biológusra nincs már szükség; amelynek kivitelezése során, akik a folyamatot megvalósítják, nem is nagyon tudnak róla, hogy a fermentor belsejében egy mikroorganizmus termel és küzd az életéért számára nagyon kényelmetlen körülmények között.

Hazánkban jelenleg antibiotikumok fermentálására két anyagcsereszabályzott technológia áll rendelkezésre (a penicillin és a cefalosporin). A többi antibiotikum gyártásánál még csak az anyagcsereszabályozás csírái találhatók meg.

Korszerű anyagcsereszabályzott fermentációs technológiák megvalósításához természetesen korszerű *berendezés* szükséges.

Mindenekelőtt szükség van egy *fermentor*ra, ami legyen rozsdamentes acélból, tegyen lehetővé nagyon intenzív keverést (2—3 kW/m^3 fermentlé energiafelvétel), és biztonságos relatív sterilitást.

Ilyen fermentort ma már nem probléma előállítani. Hazánkban a VEGYTERV-nek több nemzetközi színvonalnak megfelelő fermentor típusa is van. A kivitelezés is megfelelő színvonalú. Kétségtelen azonban, hogy mind a tervezés, mind a kivitelezés vonatkozásában a keverést biztosító meghajtómű tekintetében továbblépésre van szükség.

A fő probléma azonban nem ez, hanem az anyagcsereszabályzáshoz szükséges on line és off line analitikai, fizikokémiai és fizikai mérések megvalósítása.

A 2. táblázat úgy hiszem, meggyőzően bemutatja azt, hogy korszerű technológia kivitelezéséhez nemcsak fermentor, közszolgáltatás és szakember szükséges, hanem számos nagyértékű *műszer* is. Ez a táblázat bemutatja azt is, hogy hazánkban az ATOMKI—BIOGAL—Műszaki Egyetem kezdeményezésére, melybe most már bekapcsolódóban van a Kőbányai Gyógyszerárugyár és a CHINOIN is, úttörő méréstechnikai fejlesztések is megvalósultak. Európában először építettünk olyan kvadrupol fermentor komputer rendszert, mely az eszenciális paraméterek közül számos, teljesen megbízható és pontos mérésre alkalmas. Olyan paraméterek on line mérésére is képes, melyeket korábban csak off line tudtunk meghatározni. Ha meggondoljuk, hogy a felépített, BIOGALban üzemelő rendszer ezeket a paramétereket párhuzamosan képes nyomon követni, egyszerre akár 8 fermentor esetében is, akkor talán még jobban érzékelni tudjuk e csaknem teljes mértékben hazai forrásokból felépíthető rendszer előnyeit.

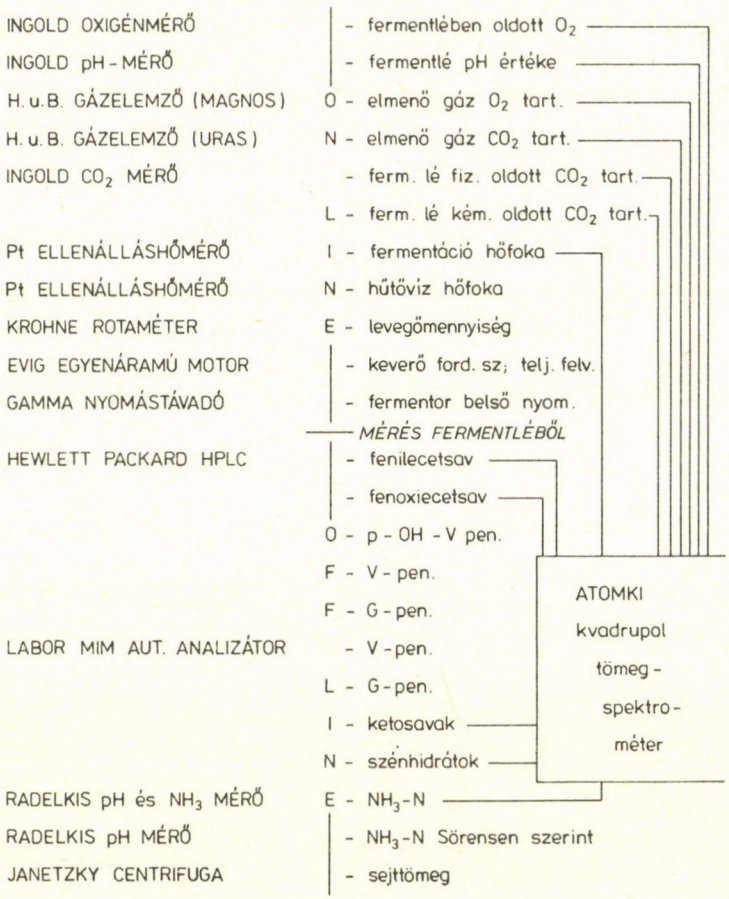
Nem esett szó az antibiotikumok fermentléből kinyeréséről. Egyrészt időhiány miatt, másrészt azért, mert e témához nem értek olyan szinten, hogy főbb problémáit meg merném fogalmazni a témához közeli rokon hallgatóságnak. Erről csak annyit: sok újat hozott a modern technika: ioncserés és extrakciós folyamatok mikroprocesszoros folyamatszábályzása, molekulaszűrés, extrakció, a mikroorganizmus kiszűrése nélkül. Sajnos, ez sem annyira kutatási, mint inkább pénzkérdés hazánkban.

Előadásomban nem érintettem a korszerű fermentációs folyamatok realizálásához szükséges szabályozás-technikai eljárásokat, elsősorban azért, mert ezek magas színvonalon való megvalósítása megfelelő anyagi ráfordítással ma már nem probléma.

Összefoglalva: A törzsnemesítéshez megfelelő módszerek állnak rendelkezésre, s remélhető, a továbblépés üteme a továbbiakban is megfelelő marad. Egy bármilyen bonyolult anyagcsereszabályzott technológia teljesen automatizált megvalósítása ma elsősorban nem a kutatáson, hanem az anyagi erőforrásokon múlik. Ami a kettő között van, az a fő kérdése és egyben a legfontosabb kutatási feladata az antibiotikumok biotechnológiai előállításának. Ez a feladat a biokémiai folyamatok minél mélyebb megismerése, s ez ma elsősorban sok-sok kutatást igénylő analitikai és méréstechnikai probléma. Az antibiotikumok bioszintézisében résztvevő biokémiai

2. táblázat

EGY MODERN PENICILLIN
FERMENTÁCIÓ MÉRT PARAMÉTEREI



folyamatok pontosabb megértése közvetlenül a technológiák kifejlesztésének szintjén, közvetetten a törzsnemesítésen keresztül fejtheti ki hatását.

És most mindaz, ami ezekből talán még következik (mintegy hozzászólásként saját előadásomhoz):

Fejlesztési stratégiák

Minket, ipari kutatókat a leghatározottabban bosszant az, ha valaki meggondolatlanul nyilatkozik az alapkutatás és az alkalmazott kutatás viszonyáról. Igen gyakran hallható az a nézet, hogy a magyar tudománynak rengeteg eredménye van, viszont az ipari realizálásnál vannak problémák.

Jól ismert az a törvényszerűség, ha egy tudományos eredmény előállítására egy egységnyi, akkor ezen eredmény félüzemi realizálásához tíz egységnyi, üzemi megvalósításához pedig száz egységnyi anyagi ráfordítás szükséges. Az alapkutatásra igenis szükség van; de mércéje hazánkban az kell hogy legyen, hogy a világ élvonalába tartozik-e, és nem az, hogy mi köze a mindennapi gyakorlathoz. Az ipari alkalmazás során viszont az előbbiekben említett tíz egységet már csak néhány témánál lehet megkockáztatni, a száz egységet pedig csak egy-két témánál.

Annak kiválasztása, hogy melyik témára kell koncentrálni az anyagi erőforrásokat, csak igen alapos, sokoldalú előkészítő munkával lehetséges. Alapvető követelmény, hogy csak nagy volumenben gyártható és minél magasabb feldolgozottsági fokon eladható termékkel szabad fogalkozni. Ezért például a hazai griseofulvin vagy dibekacin ellátás esetleges megoldatlansága ma nem az ipar értetlenségének, fogadókészség hiányának kérdése, hanem kereskedelem-politikai kérdés, ami úgy fogalmazható meg: mit veszünk az ipar által megtermelt valután?

Jelenleg a béta-laktám típusú antibiotikumok uralják a világ antibiotikum piacának döntő hányadát, s a cefalosporinok részaránya jelentősen nő (3. táblázat). Ebből az következne, hogy a BIOGAL elsősorban cefalosporin előállítására rendezkedik be, azonban mégsem ezt történt. Egy külföldi céggel előnyös szerződést

3. táblázat

Amerikai kórházak antibiotikum vásárlása; növekmény az előző évhez viszonyítottan, %-ban

Antibiotikum	1977	1978	1979
penicillinek	+1	+1	+5
félszintetikus, széles spektrumú penicillinek	+9	+5	−6
aminoglikozidok	+19	+9	+1
tetraciklinek	−5	+6	+4
cefalosporinok	+13	+12	+26

tudtunk kötni egy igen magas feldolgozottsági fokú eritromicin termék forgalombahozatalára, gyártási know-how-juk alkalmazásával. Így előbb az eritromicin-alapanyag gyártására fogunk berendezkedni.

Egy országosan koordinált, intenzív és ma már igen eredményesnek mondható cefalosporin származék kutatást ugyanakkor változatlan intenzitással továbbfolytatunk, később beindítandó cefalosporin-alapanyag-gyártásunk gazdaságosságának megalapozása céljából.

A kutatás, a gyakorlat, a nóvum és a gazdaságosság összhangja — mint a példánkból is látható — igen sarkalatos, sokoldalú kérdés.

KÖNYVBÍRÁLATOK

SOHÁR PÁL: *Válogatott fejezetek a modern NMR-spektroszkópiából.*
SOHÁR PÁL: *Szénrezonancia-spektroszkópia.*
A Kémi újabb eredményei, 58. és 59. kötet.
Akadémia Kiadó, Budapest, 1984, 220 és 243 oldal.

Ez évben éppen negyven éves a mágneses rezonancia. Amikor kimutatták, aligha gondolta bárki, hogy ez az „egzotikusnak" tünhető jelenség bármiféle érdekességgel bírhat a vegyész számára. Aztán rövidesen kiderült, hogy bizonyos atommagok (pl. protonok), mint elemi mágnesek, „érzik" a molekulán belüli kémiai környezetet, s ez a kémiai eltolódás kellő felbontású műszerrel kimutatható. A 60-as évektől a nagyfelbontású NMR-spektroszkópia a kémia talán leghatékonyabb szerkezetkutató eszközévé vált. Azt hihettük volna, hogy ezen robbanásszerű fejlődés után csak megtorpanás következhet. Nem így történt: elsősorban a Fourier-transzformációs (FT) technika bevezetése a lehetőségek egész új tárházát nyitotta meg. SOHÁR PÁL, az 1976-ban alapmunkaként megjelent könyve után,most az NMR-spektroszkópia ezen újabb eredményeiről ad áttekintést, a sorozat csak e témával foglalkozó két új kötetében.

Az 58. kötet „válogatott fejezetek"-ként öt fő témával foglalkozik. Az első viszonylag egy speciális téma: a kémiailag indukált dinamikus magpolarizáció (CIDNP) jelensége abban áll, hogy egyes gyökös mechanizmusú reakciók termékeinek NMR spektruma szokatlan intenzitásviszonyokat mutat. Az általában elfogadott magyarázat az, hogy adott gyökpár reakciójának valószínűsége magspinkonfigurációtól is függ, s ez a konfiguráció átmegy a termékbe is. A A CIDNP így kiegészítő módszere lehet az ESR-spektroszkópiának gyökös reakciók tanulmányozásában.

A 2. fejezet „az NMR-spektroszkópia történetének egyik legnagyobb és leggyorsabb karriert befutott módszerét", a siftreagens-technikát ismerteti. A hallatlanul szellemes eljárás azon alapszik, hogy a mágneses fémionokat — lantanoidák alkalmas komplex vegyületeit — adva az oldathoz, a mérendő anyag spektrumában megváltoznak a relatív kémiai eltolódások, így egyszerűen lehetővé válik átfedő sávok felbontása. A jelenség háttere az, hogy a siftreagens a vizsgált molekulához kötődik, ott lokális mágneses teret létesítve. Amennyiben ez sztereospecifikus, elvben következtetni lehet a magok térbeli helyzetére: a geometria- (konformáció-) maghatározás ezen érdekes, nyilván csak kellő körültekintéssel alkalmazható lehetősége tette a siftreagens-technikát különösen népszerűvé.

A 3. fejezetben tárgyalt Fourier-transzformációs (FT) technika az, ami igazán forradalmasította az egész NMR-spektroszkópiát. A mintát a diszkrét rádiófrekvenciás pulzusok sorozatával gerjesztve, a rendszer válasza a tér kikapcsolása után egy interferogram, amiből a spektrométerhez kapcsolt komputer Fourier-transzformációval állítja elő a spektrumot (PFT-technika). A módszernek a hagyományos eljáráshoz képest nagy érzékenysége tette lehetővé a proton mellett egyéb magok — legfontosabbként a ^{13}C — vizsgálatát. A felvételi paraméterek (különböző pulzussorozatok) variálásával, s a módszert a kettős rezonanciával kombinálva a legfantáziadúsabb megoldásokra nyílik lehetőség a maximális információ kinyerésére. Különösen szellemes és látványos a kétdimenziós spektroszkópia (2DFT), s ezen belül is a J-szerint felbontott 2DFT-spektrum: a gerjesztő (ν_1) pulzussorozat, illetve a protonok lecsatolását végző (ν_2) pulzusok alkalmas kombinálásával elérhető, hogy a lecsatolatlan (eredeti) spektrum egyes multiplettjeit mintegy a másik (ν_2) dimenzióba fogatjuk, s így az átfedő multipletteket szétválasztjuk.

A 4. fejezetben ismertetett relaxációs idő mérések is a PFT technika bevezetésével terjedtek el. A relaxációs idők egyre inkább ugyanúgy hozzátartoznak a mérésből nyerhető információkhoz, mint hagyományosan a kémiai eltolódások és spin-spin csatolások. Túl a kémiai információkon, a relaxációs

idők mérése alkalmazást talál a rákdiagnosztikában is. Ezen új területen való alkalmazásban, ami teljesen új távlatokat nyit az NMR-módszer előtt, a legelegánsabb, igéretes technika a térfokuszált NMR-spektrum (FONAR). E kötet a nitrogénrezonancia-spektroszkópiával foglalkozó fejezet zárja.

A teljes, önálló 59. kötetet szentelte a szerző az NMR- spektroszkópia legnagyobb jelentőségű újabb területének, a ^{13}C-spektroszkópiának, amit szintén a PFT technika tett rutinszerűen elérhetővé.

Rövid bevezetés foglalja össze azokat az előnyöket és többletinformációt, amit a szénrezonancia-spektrum a protonrezonancia-spektrumhoz képest nyújt (lényegében: egyszerű szerkezetű spektrum, ami közvetlenül értelmezhető térképe a molekula szénvázának). A könyv a gyakorló spektroszkópus szemével részletesen tárgyalja az egyes szerveskémiai vegyületcsoportok jellemző spektrumadatait, egy-egy külön fejezetben a kémiai eltolódásokat, spin-spin csatolásokat és a relaxációs adatokat. (Utóbbiak azon fontos tény megértéséhez is szükségesek, miszerint — szemben a proton spektrumokkal — a ^{13}C-jelek intenzitása nem mutat egyszerű egyenes arányosságot a magok számával.) Külön fejezet foglalkozik néhány speciális alkalmazással (pl. sift-reagensek, dinamikus szénrezonancia-spektroszkopia).

E kötet értékét különösen emeli a gyakorló spektroszkópus számára az utolsó fejezetként adott, részletes megoldásokat is tartalmazó, feladatgyűjtemény.

Mindkét kötet nélkülözhetetlen olvasmány mindazoknak, akik az NMR-spektroszkópia iránt mélyebben érdeklődnek, az újabb fejleményekről tájékozódni akarnak, és azok is, akik e szerkezetkutató módszert aktívan alkalmazzák.

FOGARASI GÉZA

SZEKÉR GYULA: *Ipar és műszaki fejlesztés hazánkban az 1980-as években.*

A Kémia újabb eredményei 60. kötet sorozatban.
Akadémiai Kiadó, Budapest, 1984.

Az ipar és a műszaki fejlesztés kérdései mind nagyobb érdeklődést váltanak ki nemcsak a közvetlenül érintett szakemberek, hanem a társadalom szélesebb rétegei között egyaránt. Ennek oka feltehetően azzal is magyarázható, hogy egyre nő azok száma, akik megértik, hogy a legújabb ipari forradalom korában a gazdasági növekedésünk, azaz boldogulásunk egyik fontos záloga a műszaki és vele párosuló ipari fejlesztés korszerűsítése hazánkban.

Ennek megismeréséhez kíván hozzájárulni e munka is, mely az egyes iparágak rövid történeti áttekintését is érintve sokoldalú számadattal kiegészítve nyújt áttekintést a legfontosabb hazai iparok helyzetéről, fejlesztési irányairól. Felvillantja a világ és különös tekintettel a KGST-hez kötődő ipari és fejlesztési kapcsolatainkat, ezek lehetőségeit és távlatait.

A könyv mondanivalója három fő fejeztre osztható. Az első fejezet a magyar gazdaság és ipar helyzetét elemzi a világgazdaságban. A második fejezet foglalkozik a termelési és termékszerkezet korszerűsítésének kérdéseivel és elemzi az egyes legfontosabb iparágakban az ipar és műszaki fejlesztés meggyorsításához szükséges feladatokat. Foglalkozik továbbá az energiahordozó iparral, az energiagazdálkodással, a vaskohászattal, a gépiparral, a vegyiparral és a textiliparral. A harmadik fejezet foglalja össze a műszaki fejlesztés aktuális feladatait az 1980-as években.

A 205 oldal terjedelmű munkát, melyben 19 jól összeválogatott statisztikai táblázat is található, jól használhatják az iparban, a fejlesztésben és a külkereskedelemben dolgozó műszaki és közgazdasági szakemberek. Hamarosan forgathatják továbbá a könyvet a közép és felsőoktatásban dolgozók és tanulók egyaránt.

LIBOR OSZKÁR

E. UPOR, M. MOHAI, GY. NOVÁK: *Photopetric Methods in Inorganic Trace Analysis.* Akadémiai Kiadó, Budapest, 1985. 404 oldal

A könyv mint a Comprehensive Analytical Chemistry című közismert sorozat húszadik kötete jelent meg. Ez többé-kevésbé megszabja rangját is. Lényegében az előző sikeres magyar nyelvű kiadás átdolgozott és elsősorban az irodalmi hivatkozásokban kibővített változata.

Szerkezetileg hat kisebb-nagyobb fejezetre és egy elég nagy terjedelmű függelékre oszlik.

Az első fejezet felvet néhány általános megoldást a spektrumfotometria alapjaival kapcsolatban.

A második fejezet tartalmazza az analitikai módszerek tervezéséhez, kidolgozásához és ellenőrzéséhez szükséges tudnivalókat. Foglalkozik az érzékenység, a pH és a koncentrációviszonyok szerepével és ezek optimalizásával. Kitér a kalibráló oldatokkal kapcsolatos kérdésekre és az esetleges zavaró hatások problémakörére is.

A harmadik fejezet az elválasztástechnika lehetőségeinek rövid, tömör tárgyalása. Magától érthetődően ide kerültek a koncentrálás problémái is. Ismerteti a csapadék leválasztás, az ioncserés kromatográfia, a desztilláció és az elektrolizis alkalmazási lehetőségeit, összehasonlítva az egyes eljárások hatékonyságát.

A negyedik fejezet tartalmazza a minták előkészítésével kapcsolatos kérdéseket a mintavételtől az oldásig. Ide került egészen érintőlegesen éppen az oldási problémák miatt a kémiai módszerekkel végezhető fázis-analízis ismertetése is.

Az ötödik fejezet tárgya a pontosságot befolyásoló tényezők ismertetése. Részletesen kitér az anyagveszteségből adódó, a szennyezés által okozott és az egyensúly megbomlásából adódó hibákra, valamint kiküszöbölésük lehetőségeire. Ismerteti a módszerek pontosságának ellenőrzésére szolgáló eljárásokat is.

A monográfia zömét, nagyjából 200 oldalt, a kb. ötven elem konkrét spektrofotometriás mérését igen alaposan ismertető hatodik fejezet teszi ki. Igen nagyszámú módszert ismertet, többségük konkrét mintákban történő mérések formájában, ami egyúttal azt is jelenti, hogy a szerzők saját analitikai gyakorlatuk kipróbált eljárásait is közli. A megelemzett anyagok között a következőket találhatjuk: különféle eredetű vizek, növényi részek, ásványok, kőzetek, kerámiai tárgyak, ötvözetek, levegő, talaj, sók, nagytisztaságú fémek, szenek, vérszérum, félvezetők hamu stb. Ebből a felsorolásból is látható, hogy a könyvben közölt eredményeket a legkülönbözőbb területeken dolgozó analitikusok tudják mindennapos munkájukban alkalmazni. Mivel a szerzők igen alaposan összegyűjtött irodalmat is közölnek minden egyes mérési lehetőség után, kézikönyvként is jó szolgálatot tesz a monográfia.

A függelék a spektrofotometriában használatos rreagensek közül a leggyakoribb 160-nak közli a nevét, képletét, felsorolja a segítségükkel meghatározható elemeket és utal a legfontosabb irodalmi adatokra.

A könyv teljesíti azt, amit címében ígért, hasznos útmutatót ad mindazoknak a kezébe, akik szervetlen anyagok spektrofotometriás mérésének problematikájával találkoznak a gyakorlatban.

Nagy kár, hogy a szerzők egyike (UPOR E.) már nem érhette meg a nyomdatechnikailag is sikerült, értékes könyv megjelenését.

KRAUSZ IMRE

ÉLELMISZERIPAROK ÉS KÖRNYEZETVÉDELEM

(Food Industries and the Environment Proceedings of the International Symposium, Budapest, Hungary, 9—11 September 1982)

Szerkesztette: HOLLÓ J, Akadémiai Kiadó, Budapest és Elsevier Science Publishers B. V. as Vol. 9. in the series „Developments in Food Science", 1984. 578 oldal, 124 táblázat, 105 ábra, Szerzők adatai. Tárgymutató.

A C.I.I.A. (Commission Internationale des Industries Agricoles et Alimentaires) az MTA és MÉTE védnöksége alatt 1982. szeptember 9—11-én Budapesten megtartott szimpózium előadásait közös angol nyelvű kiadványban tette közzé a két kiadó. A kötet anyaga 20 ország 65 szakemberének előadásait foglalja magában, köztük számos fejlődő országbeli résztvevőét is.

A könyv 6 fejezete közül az élelmiszeripar és a környezetvédelem általános kérdéseit taglaló első fejezet a legnagyobb terjedelmű. Ezt követően 3 fejezet három, a környezetvédelem szempontjából legfontosabb élelmiszeripari ágazat, a konzervipar, a tejipar és húsipar problémáiba ad betekintést. A két befejező részt egyrészt néhány egyéb élelmiszeripari ágazatot érint, illetve a zajvédelem kérdéseit.

Az előadások egyik fő gondolata a környezetszennyező élelmiszeripari hulladékok minél teljesebb hasznosítása, a hulladékszegény technológiák kidolgozása. A környezetszennyező anyagok teljes, illetve részleges eltávolítása érdekében alkalmazható eljárások között szerepel a széles körben hasznosítható membránszeparációs technika, elektroflotáció, koaguláció, a hulladékok fermentációs ipari hasznosítása, különböző aerob és anaerob kezelések.

A speciális konzervipari témakörű előadások főleg a növényi nyersanyag feldolgozásos hulladékainak hasznosításával foglalkoznak részben takarmányozási célra, részben biogáz termelésre. A tejiparban a savó hasznosítása, a fehérjeveszteségek csökkentése mutatkozik a fő megoldandó problémának.

A húsipar környezetvédelmi kérdéseivel sok előadás anyaga foglalkozik. A témák között szerepel többek között a vérhasznosítás, a fehérjekinyerés a szennyvízekből, kollagéntartalmú nyersanyagok feldolgozása, a nagy szervesanyag tartalmú szennyvizek kezelése. Az egyéb iparágak között szerepel a keményítőgyártás, a szeszipar, valamint a sörgyártás kérdésének taglalása.

A befejező fejezet néhány általános zajvédelmi kérdést érint, továbbá, hogy a környezetszennyezéssel összefüggő mikrobiológiai mintavételi módszertani problémát.

A kötetben összegyűjtött ismeretanyag értékes információt nyújt a környezetvédelem jelenlegi helyzetéről számos ország élelmiszeriparában. Megmutatja a fejlődés irányait és áttekintést ad az eddig elért eredményekről. Így mind az ipari szakemberek, mind a kutatással, fejlesztéssel foglalkozók sok érdekes gondolatot találhatnak a könyvben és haszonnal forgathatják.

LÁSZTITY RADOMIR

M. HORVÁTH, L. BILITZKY, J. HUTTNER: *Ozone*.
Akadémiai Kiadó, Budapest és az Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam közös kiadványa. Budapest, 1985. 350 oldal.

A könyv bevezetőjében a szerzők rámutatnak arra, hogy az utóbbi két évtizedben az ózon iránti érdeklődés rendkívül megerősödött, amit egyrészt az ipari felhasználás fokozódása, az ózon atmoszférikus szerepének mélyebb felismerése és nem utolsósorban a kutatási módszerek rohamos technikai fejlődése eredményezett. E megállapítást a könyv messzemenően alátámasztja.

Az ózonra vonatkozó szakirodalom teljes spektrumát lelhetjük meg e kiadványban, éspedig anélkül, hogy az olvasónak olyan érzése lenne, hogy jelentéktelen részletekre térnének ki a szerzők.

Az első fejezet a fizikai tulajdonságok tárgyalásával kezdődik. Az ismeretek, a kutatási eredmények mélységét tükrözi, hogy példaképpen a molekulaszerkezeti paraméterek (kötésszög, kötéshossz) a 16-os és 18-as izotópból, sőt ezek keverékéből álló molekulák egyaránt ismeretesek. E fejezetben kerül sor az ózonképződés, az ózon bomlásának, robbanásszerű bomlásának és a reakció részletes tárgyalására is. Végül

az ózon fiziológiai hatását írja le alacsonyabb és magasabbrendű organizmusokra és a vegetációra. Nagy figyelmet fordítanak a szerzők az ózon analitikai meghatározásának leírására.

A második fejezet témaköre az atmoszférikus ózon. Szerzők tárgyalják az atmoszféra összetételét, az ózonképződést és bomlását és annak egyensúlyát, valamint az emberi tevékenység hatását ezen egyensúlyra.

A harmadik fejezet az ózonelőállítási eljárásokkal foglalkozik, legrészletesebben az elektromos kisüléses módszerrel.

A negyedik fejezet az ózon stabilitását és tárolásának lehetőségeit írja le gázfázisban nyomás alatt, folyékony állapotban, illetve oldatban. Foglalkozik a könyv az ózonszállítás problémáival is.

Az ötödik fejezet az ózon ipari felhasználását tárgyalja nemcsak a víz kezelésével, hanem a kémiai szintéziseknél előforduló sokrétű alkalmazás illusztrációjával, valamint az élelmiszeripar és a mezőgazdaság terén bemutatott példákkal.

A könyv a nemzetközi kémiai szakirodalom sikeres up to date kézikönyve, mely az ózon kémiájával foglalkozó szakemberek, valamint a kémia újdonságait figyelemmel kísérő kutatók és oktatók érdeklődésére egyaránt számíthat.

CSÁKVÁRI BÉLA

CHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY OF BIOLOGICALLY ACTIVE NATURAL PRODUCTS. (PROCEEDINGS OF THE SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE, BUDAPEST, 15—19 AUGUST 1983)

Szerkesztő: SZÁNTAY CSABA, Szerkesztő munkatársai: GOTTSEGEN ÁGNES és KOVÁCS GÉZA
Akadémiai Kiadó, Budapest és az Elsevier Science Publisher, Amsterdam közös kiadványa. 1984. 378 oldal. 28 táblázat, 89 ábra. Név és tárgymutató, szerzők névjegyzéke

A könyv az 1983. augusztus 15—19 között tartott 2. Nemzetközi Konferencia biológiailag aktív természetes vegyületek kémiájával és biotechnológiájával foglalkozó előadásait gyűjti össze, rendszerezi és ismerteti. A másodízben megrendezett konferencia alapgondolata a biológiailag aktív vegyületekkel foglalkozó kémikusok és biotechnológusok eszmecseréjének és együttműködésének segítése a tudományos eredmények minél gyorsabb gyakorlati hasznosításának elérésére. Ezt az alapgondolatot tükrözi az a 23 magas színvonalú és átfogó jellegű előadás, amelyeket ez a kötet tartalmaz. Bár a könyv nem csoportosítja az előadásokat — azok az elhangzás sorrendjében következnek egymás után — azok tartalmukat tekintve három témakörbe sorolhatók:

— biológiailag aktív természetes vegyületek izolálása és szerkezetfelderítése
— biológiailag aktív vegyületek szintézise ill. bioszintézise
— a fermentációs folyamatok hatásfokának növelése.

Az első témakörben LINDBERG (Svédország) a *Streptococcus pneumoniae* különböző típusai által termelt poliszacharidok szerkezetéről és azok immunológiai jelentőségéről adott összefoglalót. Különböző penésztörzsek perilénkinon csoporta sorolt pigmentjeit izolálták és vizsgálták MERLINI és NASINI (Olaszország), akik ismerték e vegyületcsoport érdekes sztereokémiai sajátosságait és biológiai hatásukat. MUSSO (NSZK) a betalain pigmentek szerkezetéről és metabolizmusokról ad színvonala áttekintést. A *Methylosinus trichosporium* baktérium törzse indikátor tulajdonságú pigmentjeinek izolálásáról és szerkezetfelderítéséről számolnak be STRAUSS és mtsai (NDK). APSIMON és mtsai (Kanada) egyes tengeri élőlények szaponinjainak (asteroszapoinok, Holothuroidea-félék szempontjai) izolálásáról és szerkezetvizsgálatáról ad áttekintést. MAREKOV és mtsai (Bulgária) tanulmánya a valeriana növények gyógyászatilag fontos ciklopentán-monoterpénjeivel foglalkozik. A Meliaceae családba tartozó egyes növények rovarok elleni védettségét biztosító biológiailag aktív vegyületekről KRAUS (NSZK) ad összefoglalót.

A második témakörbe sorolható SCHNEIDER (NSZK) előadása enzimekkel végzett aszimmetrikus szintézis érdekes példáját és általános jelentőségét emeli ki. BARTMAN (NSZK) és TÖMÖSKÖZI (Magyarország) a prosztanoid vegyületek szintézisének kérdéseit tárgyalják. KISFALUDY (Magyarország) a modern

peptidkémiáról ad kitűnő összefoglalást. Az alkaloidák szintézise, ill. bioszintézise kerül ismertetésre WINTERFELDT (NSZK), WENKERT (USA), valamint VLAHOV és mtsai (Bulgária) előadásában. További gyógyászatilag fontos természetes vegyületek szintézise a témája ROKACH (Kanada: leukötriének), TAMM (Svájc, gombametabolitok), GÉRO (Franciaország; aminociklitolok), ARCAMONE (Olaszország; antibiotikumok), VINCZE (Magyarország; szteroidok) és NOVOTNY (Csehszlovákia; szeszkviterpenoidok) előadásainak.

A fermentációs technológiával kapcsolatban NYESTE és mtsai (Magyarország) a fermentációs technológiák optimálásának problémakörét foglalja össze különös tekintettel a számítógéppel irányított fermentor rendszerekre. A sok fermentációs folyamat hatékonysága (és gazdaságossága) szempontjából kulcsfontosságú levegőztetés képezi a tárgyát MONFREDINI és munkatársai (Olaszország) tanulmányának.

A szép kialakítású, gazdag irodalmi utalásokkal, tárgymutatóval rendelkező könyvet a természetes biológiailag aktív vegyületek kémiájával és biotechnológiájával foglalkozó szakemberek széles köre forgathatja érdeklődéssel és haszonnal.

LÁSZTITY RADOMIR

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda főigazgatója
Műszaki szerkesztő: Sándor István
A kézirat a nyomdába érkezett: 1984. IX. 7. — Terjedelem: 15,75 (A/5) ív
86.13699 Akadémiai Kiadó és Nyomda, Budapest. — Felelős vezető: Hazai György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады на научном заседании Отделения химических наук, присоединяющемся к Общему Собранию 1983-ого года АН Венгрии

Бек М.: Открытие заседания президентом Отделения 1
Тетени П., Пал З.: Сдвиг центра реакции в некоторых каталитических реакциях 4
Фодор Л., Гал Ш.: От основного исследования до промышленного осуществления 17
Марта Ф.: Новые опознания в фотолизе алифатических кетонов 34
Кучманн А.: Внутримоискулеярное взаимодействие между атомами сера и кислород .. 47
Береи К., Вашарош Л.: Органические соединения астата, их получение и свойства 64

Научное заседание Отделения химических наук и Комитета по органической химии в память покойных Арпада Гереча, Шандора Мюллера и Ласло Варга, по случаю 80-ой годовщины со дня ождения
Жадон Б.: Воспоминание об Арпаде Герече 79
Лемпертне Штретер М.: Профессор Мюллер 96
Кусманн Я.: Исследования в Фармацевтическом Исследовательском институте, начатые профессором Варга 101

Доклады на заседании Отделения, проведенном в рамках Общего Собранид 1984-ого года АН Венгрии
Старичкаи Ф.: Важные направления в химии антибиотиков, содержащих углеводы 119
Грабер Х.: Актуальные медицинские проблемы антибактериальной хемотерапи 152
Польа К.: Проблемы в исследовании и производстве ферментационного синтеза антибиотиков 162
Рецензии книг 175

CONTENTS

Lectures delivered at the scientific session of the Department of Chemical Sciences joined to the general meeting 1983 of the Hungarian Academy of Sciences

Beck, M.: Opening address of the President of Department 1
Tétényi, P., Paál, Z.: Shift of the reaction centre in some catalyzed reactions 4
Fodor, L., Gál, S.: From the fundamental research to the industrial realization 17
Márta, F.: Novel recognitions in the photolysis of the aliphatic ketones 34
Kucsman, Á.: Intramolecular sulphur-oxygen interaction 47
Berei, K., Vasáros, L.: Organic astatine compounds, their production and properties . . . 64

Joint meeting of the Department of Chemical Sciences and of the Committee of Organic Chemistry for reading papers in memory of Árpád Gerecs, Sándor Müller and László Vargha, on the occasion of the 80th anniversary of their birth

Zsadon, B.: Reminiscence of Árpád Gerecs 79
Lempert-Stréter, M.: Professor Müller 96
Kuszmann, J.: Researches initiated by Professor Vargha in the Research Institute of Pharmacology 101

Lectures delivered at the session of the Department of Chemical Sciences in the course of the general meeting 1984 of the Hungarian Academy of Sciences

Sztaricskai, F.: Trends of importance in the chemistry of antibiotics containing carbohydrates 119
Graber, H.: Actual medical problems in the antibacterial chemotherapy 152
Pólya, K.: Research and manufacturing problems in the production of antibiotics by fermentation 162
Book reviews 175

45,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

A Kémiai Tudományok Osztálya a Magyar Tudomáhyos Akadémia 1983. évi közgyűléséhez csatlakozó tudományos ülésszakának előadásai

Beck Mihály: Osztályelnöki megnyitó 1
Tétényi Pál, Paál Zoltán: Reakciócentrum-eltolódás egyes katalizált reakciókban 4
Fodor Lajos, Gál Sándor: Az alapkutatástól az ipari megvalósulásig 17
Márta Ferenc: Újabb felismerések az alifás ketonok fotolízisében 34
Kucsman Árpád: Molekulán belüli kén-oxigén kölcsönhatás 47
Vasáros László, Berei Klára: Szerves asztáciumvegyületek, előállításuk és tulajdonságaik . . 64

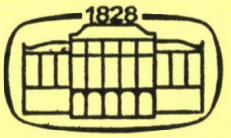
A Kémiai Tudományok Osztálya és a Szerves Kémiai Bizottság felolvasó ülése néhai Gerecs Árpád, Müller Sándor és Vargha László emlékére, születésük 80. évfordulója alkalmából

Zsadon Béla: Emlékezés Gerecs Árpádra 79
Lempertné Stréter Magda: Müller tanár úr 96
Kuszmann János: A Vargha professzor kezdeményezte kutatások a Gyógyszerkutató Intézetben 101

A Magyar Tudományos Akadémia 1984. évi közgyűlése keretében tartott Osztályülés előadásai

Sztaricskai Ferenc: Fontosabb irányzatok a szénhidrát-tartalmú antibiotikumok kémiájában 119
Graber Hedvig: Az antibakteriális kemoterápia aktuális orvosi problémái 152
Pólya Kálmán: Antibiotikumok fermentációs előállításának kutatási és gyártási problémái 162
Könyvbírálatok 175

ISSN 0022—9814



Kémiai Közlemények

63 kötet 2

Főszerkesztő
Hardy Gyula

Akadémiai Kiadó, Budapest 1985

KEKOAS 63 (2) 181—344 (1985)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

63 KÖTET 2. SZÁM

Főszerkesztő:
HARDY GYULA

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:
BECK MIHÁLY, HOLLÓ JÁNOS, MARKÓ LÁSZLÓ,
POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA,
SZÁNTAY CSABA, TÜDŐS FERENC

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente 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 közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 48. kötet 277—278. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve, valamint 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, 1088 Budapest, Múzeum körút 6—8 címre kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 90 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1363 Budapest, Alkotmány u. 21. Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), és az Akadémiai Kiadó *Stúdium* (1368 Budapest, Váci utca 22., tel., 185-881) és *Magiszter* (1052 Budapest, Városház utca 1., tel.: 382-440) könyvesboltjaiban külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

ELŐADÁSOK

A METILSZTIROL AMINOMETILEZÉSI REAKCIÓJÁBAN KELETKEZŐ MELLÉKTERMÉK IZOLÁLÁSA ÉS SZERKEZETIGAZOLÁSA*

SOHÁR PÁL

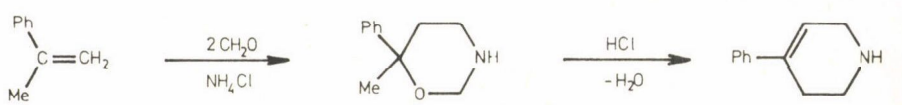
(EGIS Gyógyszergyár, Szerkezetkutatási Osztály, Budapest, Pf. 100, H-1475)

LÁZÁR JÁNOS és BERNÁTH GÁBOR

(SZOTE Gyógyszerészi Vegytani Intézet, Szeged, Pf. 121, H-6701)

Érkezett: 1984. február 20-án

Az α-metilsztirol **(1)** aminometilezésével az intermedierként képződő oxazinszármazék **(2)** sósavkatalizálta átrendeződése útján 4-fenil-1,2,5,6-tetrahidropiridin **(3)** állítható elő [1—4]:



1 **2** **3**

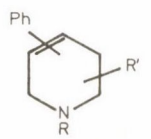
A **3** vegyület leírt [4] szintézisét reprodukálva, a reakciótermék vákuumdesztillációjakor viszonylag nagy tömegű (40—45%) desztillálási maradék keletkezését figyeltük meg, amiről eddig a szintézis más alkalmazói nem tettek említést. Ezt az anyagot vizes sósavval hidrokloriddá alakítottuk, majd a nem oldódó részt elkülönítve, a vizes sósav feleslegét ledesztilláltuk. A desztillációs maradékot forró acetonban oldva, majd az oldat lehűtése után kiváló kristályokat kiszűrve vékonyrétegkromatográfiásan egységes termék izolálható, amelyből vizes ammónium-hidroxiddal a bázist felszabadítva, jól kristályosodó — vákuumdesztilláció útján tisztítható anyagot kaptunk. E vegyület szerkezetének felderítésére IR, ^{1}H és ^{13}C NMR vizsgálatot végeztünk.

A bázis IR színképe (vö. 1. táblázat) konjugált fenilgyűrű és NH, illetve OH csoportok jelenlétét valószínűsíti: 3290 cm^{-1}-nél igen éles *v*NH sáv jelentkezik, 3200 és 2500 cm^{-1} között *v*OH sáv lép fel és a hozzátartozó *v*C—O sáv 1060, ill. 1050 cm^{-1}-es frekvenciája primer hidroxilcsoport előfordulására mutat. A fenilgyűrű monoszubsz-

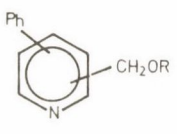
* SOHÁR P., Strukturaufklärung heterocyclischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden. Előadás a Bonni Egyetem Szerveskémiai és Biokémiai Intézetében. NSZK, Bonn, 1981. augusztus 17.

titúcióra jellemző intenzív $\gamma C_{Ar}H$ és $\gamma C_{Ar}C_{Ar}$ sávjai 755 és 690 cm^{-1}-nél találhatók. Az 1630 cm^{-1}-nél levő gyenge $\nu C{=}C$ sáv a telítetlen kötés és a fenilgyűrű konjugációja miatt azonosítható.

A ^1H NMR spektrum (lásd 2. táblázatot) az öt fenil és két savanyú proton mellett egy olefin és hét, heteroatommal szomszédos hidrogén előfordulását igazolja. Mindez arra utal, hogy a **3** főtermék olyan *N*-szubsztituálatlan analógjáról van szó, amelyben egy hidroximetil-helyettesítő is előfordul **(4)**. A monoszubsztituált fenilgyűrű négy vonala a ^{13}C NMR spektrumon is megtalálható, miként a hidroximetilcsoport szénjele is 64,7 ppm-nél (3. táblázat). Az említetteken kívül két olefinszénjel és három telített szénatom vonala jelentkezett, ismét csak összhangban a **4** típusú szerkezettel. A két olefinszén-eltolódás nagy különbsége a kettőskötés és a fenilgyűrű konjugációjára utal (a konjugációs lánc végén elhelyezkedő szénatom jóval árnyékoltabb, mint a „belső" [5a]). A három telített szén viszonylag kis mágneses tereknél levő jele heteroatom, illetve telítetlen kötés szomszédságára mutat. Az NH csoport előfordulásának igazolására *N*-metil-származékot **(5)**, a hidroxilfunkció bizonyítására az ismeretlenből — és utóbbi származékából is — *O*-acetil-vegyületet **(6, 7)** állítottunk elő. Schotten—Baumann acilezéssel elkészítettük az *N*-(*p*-nitrobenzoil)-származékot **(10)** is, és



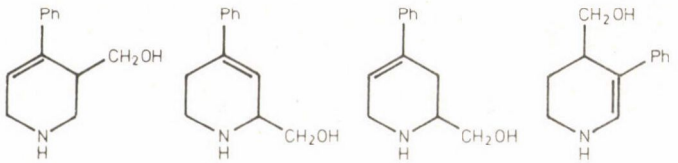
4 R = H ; R' = CH_2OH
5 R = Me ; R' = CH_2OH
6 R = Ac ; R' = CH_2OAc
7 R = Me ; R' = CH_2OAc



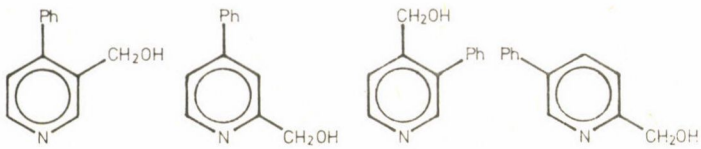
8 R = H
9 R = Ac

reverzíbilis N⇌O acilvándorlással is alátámasztottuk a feltételezett két funkcióscsoport jelenlétét. A tetrahidropiridingyűrűs szerkezet igazolására az ismeretlen vegyületet nitrobenzolban palládiumszénnel hevítve aromatizáltuk **(8)**, és előállítottuk e termék acetilszármazékát **(9)** is. Elvileg ui. elképzelhető volt 5- vagy 6-tagú aliciklusos vagy pirrolingyűrűs szerkezet is. Az **5—9** származékok spektrumai alátámasztották feltevéseinket.

Az *N*-metil-származék **(5)** IR-színképében változatlanul jelentkezik a νOH és $\nu C{-}O$ sáv (1. táblázat), nincs meg viszont az éles νNH sáv. Az ^1H NMR spektrumban 2,35 ppm-nél megtaláltuk az *N*-metil-jelet és az öt aromás, egy-egy olefin- és hidroxilproton jelén kívül hét további, telített hidrogén multiplettjét lehetett azonosítani. A ^{13}C NMR spektrumban gyakorlatilag változatlan kémiai eltolódással megjelenik a négy aromás, a két olefin, a hidroxilmetilcsoport és az egyik telített szén vonala, míg a másik kettő jele mintegy 10 ppm-mel paramágnesesen eltolódik. Ezen kívül 45,3 ppm-nél azonosítható az *N*-metil-szénjel. A két vonal paramágneses eltolódása arra mutat, hogy a nitrogénnel két telített szénatom szomszédos: a jeleltolódás ui. az *N*-szubsztitúció következménye (β-effektus [6, 7]).



4a 4b 4c 4d



8a 8b 8c 8d

A *N*, *O*-diacetil származék **(6)** IR-színképében az amid-I sáv 1635 cm^{-1}-nél, az észtersávok 1710 (νC=O), 1235 és 1020 (νC—O) cm^{-1}-nél vannak. A protonrezonancia-spektrumon az acetoximetil-jel 2,12 ppm-nél, az acetamidcsoport rotációs gátlás miatt dubletté hasadt jele 1,90 és 1,98 ppm-nél található. Utóbbi két vonal 100 °C fölött szinguletté olvad egybe. Az *N*-metil-vegyület acetoxi-származékának **(7)** IR-színképében ugyancsak jelentkeznek az észtersávok (1. táblázat), a protonrezonancia-felvételen pedig az acetil- és *N*-metilszingulettek (2. táblázat). A szénrezonancia-eltolódások alig változnak a **7** vegyületnél **5** adataihoz képest, mindössze a telített szenek árnyékoltabbak kissé (2,8, 1,4 és 1,4 ppm-mel). Két új vonal jelentkezik az acetil-metil- (20,5 ppm) és karbonil-szénatomoknak (170,3 ppm) megfelelően.

Az aromatizált **8** származék ^{1}H NMR spektruma a feltételezett konstitúció egyértelmű bizonyítéka. A fenil- és hidroximetil-helyettesítők 5H, ill. 2H és 1H intenzitású három szingulett jelén kívül (az 1H intenzitású OH-jel széles) ui. csak három aromás hidrogén jele azonosítható, a piridinszármazékokra jellemző kémiai eltolódástartományban (1a. ábra), két szomszédos, ill. egy izolált gyűrűprotonnak megfelelő multiplicitással (két dublett, felhasadás 5,2 Hz és egy szingulett). Elvileg tehát 6 izomer: a 4-fenil-3-(hidroxi-metil)-, ill. az 5-fenil-2-(hidroxi-metil)- és a 4-fenil-2-(hidroxi-metil)-piridin, továbbá ezeknek a szubsztituenseket felcserélt helyzetben tartalmazó párja egyeztethető össze a fenti spektrum-adatokkal. Figyelembe véve azonban, hogy a metil-sztirol kiindulóvegyületből nem keletkezhet α-fenil-helyettesített piridinszármazék, csak a **8a—d** szerkezetek jöhetnek szóba. Ezt az **5** metilvegyületnél észlelt β-effektus is bizonyítja, amely két telített szénatom jelén mutatkozik: α-helyzetű fenilszubsztitúció esetén, figyelembe véve, hogy a fenilgyűrű telítetlen szénhez kapcsolódik (konjugált) csak egy telített szomszédja lehetne az *N*-metil-csoportnak. Az *orto*-helyzetű gyűrűprotonok 5,2 Hz-es csatolási állandója alapján a **8d** szerkezet kizárható, mert a piridinek *J*(3, 4) csatolásai nagyobbak (6,5—9,2 Hz a jellemző

1. táblázat

A **4**—**11** *vegyületek IR-adatai [cm^{-1}] KBr pasztillában*

	νNH sáv	νOH[a] sáv	νC=O[b] sáv	νC=C[c] sáv	νC—O sáv	$\gamma C_{Ar}H$[d] sáv	$\gamma C_{Ar}C_{Ar}$[d] sáv
4a[f]	3290	3300—2500	—	1630	1060[a] 1050[a]	755	690
5[f]	—	3400—2500	—	1630	1045[a]	770 755	695
6			1710 1635[e]	1620	1235[b] 1020[b]	765 760	690
7[f]	—	—	1740	1650	1240[b] 1035[b]	760	700
8a[f,g]	—	3500—2500	—	—	1025[a]	755	705
9[f,g]	—	—	1744	—	1235[b] 1028[b]	752	704
10[h]	—	3430	1615[e,i]	1615[i]	1045[a]	760	708
11[h]	3320	—	1732	1610	1283[b] 1123[b] 1105[b]	770	696 717 700

[a] Primer hidroxilcsoport
[b] Észtercsoport
[c] Az aromás gyűrűk és a konjugált C=C kettőskötés közös νC=C jellegű csoportrezgési sávja, amely a konjugáció következtében intenzív
[d] Jellemző a monoszubsztituált benzolszármazékokra
[e] Amid-I sáv
[f] Folyadék film
[g] Erős piridin sávok: 1550, 1450, 890, 650, 640, 620, 580 **(8),** 1593, 1481, 843 **(9).**
[h] $\nu_{as}NO_2$, ν_sNO_2 és $\nu C_{Ar}N(O_2)$ sávok: 1522, 1352 és 858 **(10),** ill. 1524, 1356 és 874 **(11)**
[i] Egybeolvadt sávok

2. táblázat

A **4, 5** *és* **7—9** *vegyületek* ^1H *NMR adatai* $CDCl_3$ *oldatban* ($\delta_{TMS}=0$ *ppm*)[a]

	H—2 (2H)[b]	H—3 *m*(1H)	H—5 (1H)	H—6 (2H)[b]	CH_2O (2H)	ArH (fenil) *m*(5H)	NCH_3 *s*(3H)	Ac *s*(3H)	NH *s*(1H)[c]	OH *s*(1H)[c]
4	3,02[d] 3,35[d]	3,45[e]	6,10 *t(4)*	3,58[d] 3,76[d]	3,07[c] ~*s*	7,2—7,4	—	—	3,45[e]	~2,7
5	2,58[d] 3,05[d]	~2,8[e]	6,08 *dd*(3,2)	2,76[d,e] 3,37[d]	3,80[d] 3,60[d]	7,2—7,4	2,36	—	—	~5,2
7	2,42 ~2,8[e]	3,08[e]	6,00 *t(3)*	2,80[d,e] 3,25[d]	4,08 *d(7)*	7,2—7,4	2,35	1,92	—	—
8	8,69 *s*	—	7,12 *d(5)*	8,35 *d(5)*	4,62 *s*	7,37[c] ~*s*	—	—	—	~5,8
9	8,73 *s*		7,22 *d(5)*	8,60 *d(5)*	5,08 *s*	7,3—7,5	—	2,03	—	—

[a] **A 6, 10** és **11** vegyületek legfontosabb ^1H NMR adatai a következők: CH_3(OAc): 2,12, *s* (3H), **(6);** CH_3(NAc): 1,94 **(6);** CH_2O: 4,95, *d* **(10),** 4,40 és 4,50 **(11);** H—5: 6,00 **(10),** 6,15 **(11);** ArH (fenil): ~7,33 **(10),** 7,3—7,5 **(11);** ArH-2,6 (*p*-NO_2-fenil): 7,70 **(10),** 8,10 **(11);** ArH-3,5(*p*-NO_2-fenil): 8,35 **(10, 11).** A **6** és **10** *N*-acetil-származékok egyes jelei a rotációs gátlás következtében megkettőződnek és kiszélesednek. A **6** vegyület esetén magasabb hőmérsékleten a jelek egybeolvadnak és élesebbé válnak. A **10** analóg spektruma magasabb hőmérsékleten jellegtelenné válik a részleges acilvándorlás miatt, a **10** és **11** komponensek spektruma szuperponálódik.

[b] **8** és **9** esetén az intenzitás 1H.

[c] Széles szingulett

[d] *ABX* spin rendszer *A* vagy *B* része (két *dd*) ($\delta A > \delta B$): J_{AB}, J_{AX} és J_{BX} értéke Hz-ekben: *13, 2* és *4* **(4),** *11, 1* és *2* **(5),** *11, 5, 1* és *4* **(7)** a 2-es, ill. *12, 2,5* és *4* **(4);** *16, 4* és *1* **(5);** *17, 5* és *2* **(7)** a 6-os, végül *11, 2,5* és *2* **(5)** a CH_2O metiléncsoportokra.

[e] Átfedő jelek.

3. táblázat

A **4**—**9** *vegyületek* ^{13}C *NMR kémiai eltolódásai* $CDCl_3$ *oldatban* ($\delta_{TMS}=0$ *ppm*)

	C—2	C—3	C—4	C—5	C—6	CH_2	C—1′	C-2′, 6′	C-3′, 5′	C-4′	NCH_3	$COCH_3$	C=O
4[a]	45,6	37,9	140,6	125,6	47,7	64,7	137,0	126,1	128,5	127,2	—	—	—
5[b]	55,3	38,6	139,9	124,4	57,9	65,8	136,2	126,1	128,4	127,3	45,3	—	—
6[a,c]	41,5	37,1	139,4	123,7	45,6	63,8	136,2	126,0	129,2	128,3	—	21,2	170,2
	(68)	*(12)*	*(11)*	*(22)*	*(35)*	*(20)*	*(45)*					21,9	170,8
												(14)	
7[b]	53,9	37,2	139,7	125,3	55,1	65,0	135,1	125,6	128,4	127,1	45,5	20,5	170,3
8[b]	148,0	134,3	149,3	124,3	150,0	60,1	137,9	128,7	128,5	128,4	—	—	—
9[a]	148,5[d]	128,0	148,5[d]	123,1	150,0	60,8	136,9	127,5[e]	127,5[e]	127,4	—	19,3	168,8

[a] 63 MHz-en

[b] 25 MHz-en

[c] Az acetamid-csoport gátolt rotációja miatt a **6** vegyület egyes jelei felhasadnak. A felhasadásokat Hz-ekben, zárójelben adtuk meg.

[d] Egybeeső vonalak, protoncsatolt spektrumfelvétellel bizonyítva.

[e] Egybeeső vonalak

értéktartomány [5b]). A **8b** szerkezet nem valószínű, egyrészt ugyanis egy aromás proton jóval árnyékoltabb a másik kettőnél (1a. ábra), ami α, γ-helyzetű szubsztituensek előfordulását valószínűtlenné teszi, másrészt a *meta*-csatolás nem okoz szignifikáns felhasadást, és ez 2,6-helyzetű hidrogének jelenlétére utal. Amíg ui. az ezek okozta felhasadás $<0{,}6$ Hz-nél, addig a $J(3, 5)$ kölcsönhatási állandók legtöbbször 0,6 és 2 Hz közötti nagyságúak [5b], és így többnyire jól észlelhető a megfelelő felhasadás.

A **8** piridingyűrűs vegyület ^{13}C NMR adatai is igazolják, hogy a hidroximetilszenet kivéve (60,1 ppm) nincs telített szénatom a molekulában. A négy feniljel mellett jól azonosítható az öt piridin-szén jele. Mivel ezek közül két szubsztituálatlan (intenzív) és egy szubsztituált (gyenge) jel közel egymáshoz, kis tereknél (148,0 és 150,0 ill. 149,3 ppm-nél), két további pedig nagyobb tereknél, egymástól távol (intenzív vonal 124,3 és gyenge vonal 134,3 ppm-nél) jelentkezik (1b. ábra), a gyűrű 3,4-diszubsztitúciója, s ezzel a **8a, c** szerkezetek valószínűsíthetők, összhangban az ^1H NMR adatokból leszűrt következtetéssel. Mivel ui. a piridineknél $\delta C_\alpha > \delta C_\gamma > \delta C_\beta$ [5c], és a szubsztitúció legtöbbször paramágneses eltolódással jár [8], az egyik szubsztituens β-helyzete (erre mutat a két árnyékoltabb szén egyikének gyenge, kisebb terek felé eltolódott jele) és a másik γ-pozíciója kézenfekvő (a piridinben C_γ 14 ppm-mel árnyékoltabb, mint a két α-szénatom [5c], s ezt a különbséget egyenlíti ki a szubsztitúció). Ha a szubsztituens α-helyzetű lenne, a szubsztituált C_α atom árnyékolása csökkenne a szubsztituálatlanéhoz képest, amelynél viszont a γ-szén jóval árnyékoltabb volna. A csökkenő terek irányában tehát — nagyobb távolságra egymástól — erős, erős, gyenge sorrendben jelennének meg a vonalak, szemben a kísérleti eredménnyel, amely szerint a három vonal igen közel van egymáshoz és a két erősebb közrefogja a gyengébbet (1b. ábra).

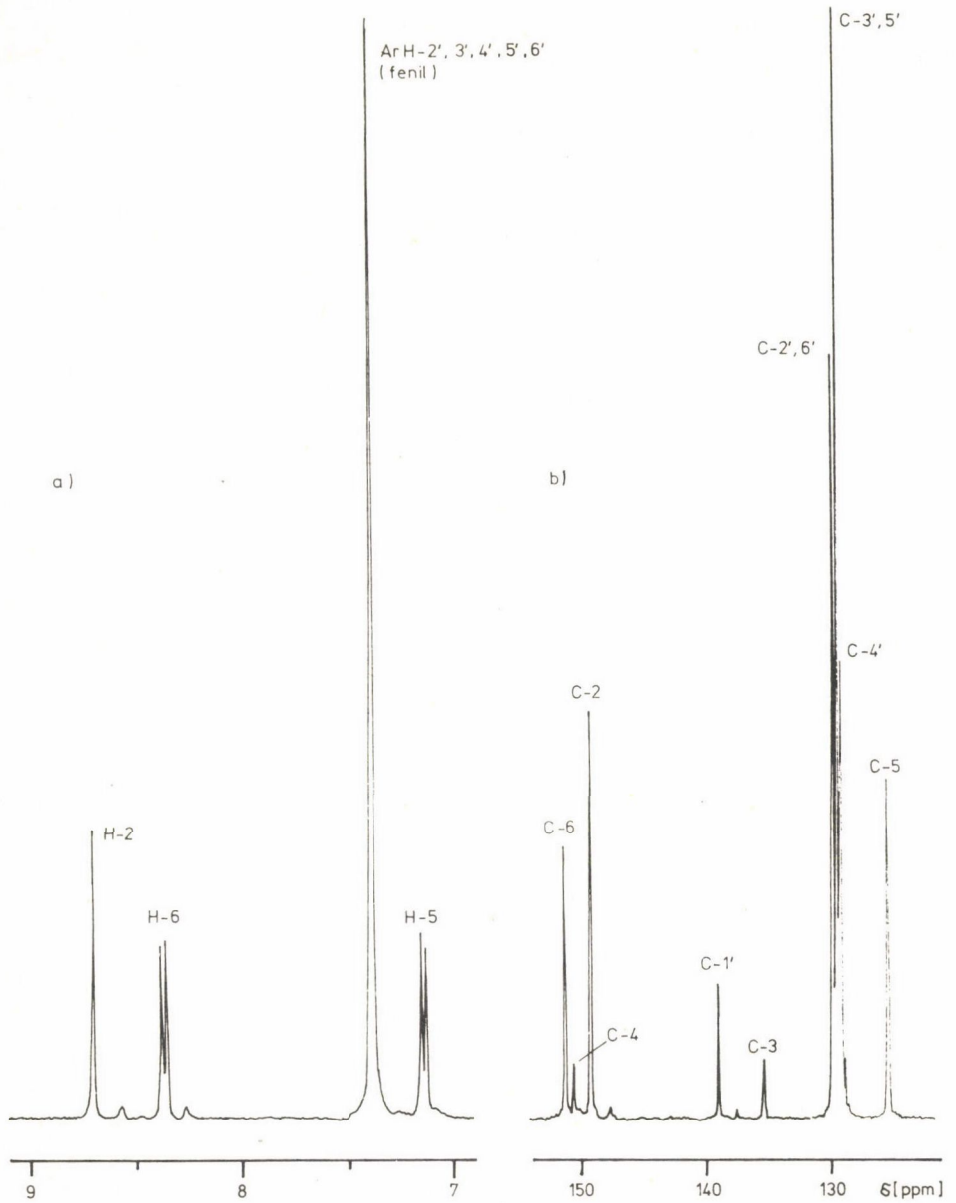
A fentiek alapján valószínűbb **8a** és **8c,** valamint a kevésbé valószínű, de végleg el sem vethető **8b** szerkezeteket visszavetítve a **4** ismeretlenre, a **4a—d** lehetőségeket kell mérlegelni:

Az olefin kettőskötés ui. a fenilgyűrűvel konjugált kell legyen (ezt a reakcióút és a relatíve intenzív $\nu C{=}C$ IR sáv mellett az bizonyítja, hogy a **7** *N*-metil-*O*-acetil-származék spektrumában az OCH_2 jel dublett, ami $AcOCH_2CH<$ csoport jelenlétét bizonyítja), és egy olefinproton fordul elő a molekulában. Így a **8a** és **8c** szerkezetekből levezethető és a kettőskötés helyzetében különböző szerkezetek nem jöhetnek szóba, fentiek és a **8b** szerkezet viszont **4b** és **4c** létezését is megengedik.

A **4b, d** szerkezetek elvethetők, mert a **4—7** vegyületek protonspektrumában nincs $C(sp^3)—CH_2—C(sp^3/sp^2)$ típusú metiléncsoportra jellemző (2,4 ppm-nél kisebb kémiai eltolódású) jel. Végeredményben tehát a **4a,** ill. a megfelelő **8a** és a kevésbé valószínű **4c,** ill. a megfelelő **8b** szerkezetek között kell dönteni.

Tapasztalati szabály [5d] segítségével kiszámítva a **8a** és **8b** szerkezetek esetén várható ^1H NMR kémiai eltolódásokat, további alátámasztást nyert a **8a,** s ezzel a **4a** szerkezet. Bár a számított és mért eltolódások különbsége (4. táblázat) csak mintegy 10%-kal kisebb **8a** szerkezetre, a **8b** alternatívához viszonyítva, a különböző helyzetű hidrogének eltolódáskülönbsége viszont átlagosan mintegy háromszoros utóbbira. A

számításhoz felhasznált szubsztituens-konstansok ui. DMSO-d_6 oldatra vonatkoznak, míg a kísérleti értékeket $CDCl_3$-os oldatban mértük. Ezért a mért és számított eltolódások különbségei az oldószereffektust is magukba foglalják. Ugyanazon molekula különböző helyzetű hidrogénjeinek eltolódáskülönbségeit összehasonlítva viszont ez a hiba legnagyobb részt eliminálódik.



1. ábra. A **8a** vegyület ^1H (a) és ^{13}C (b) NMR spektrumának részlete 250, ill. 25,2 MHz-en, $CDCl_3$ oldatban a fenil- és piridingyűrűk aromás hidrogén-, ill. szénjeleivel

4. táblázat

A **8a** *és* **8b** *vegyületek kísérletileg meghatározott és számított* ^1H *és* ^{13}C *NMR kémiai eltolódásai, valamint a kémiai eltolódáskülönbségek, ppm egységekben*

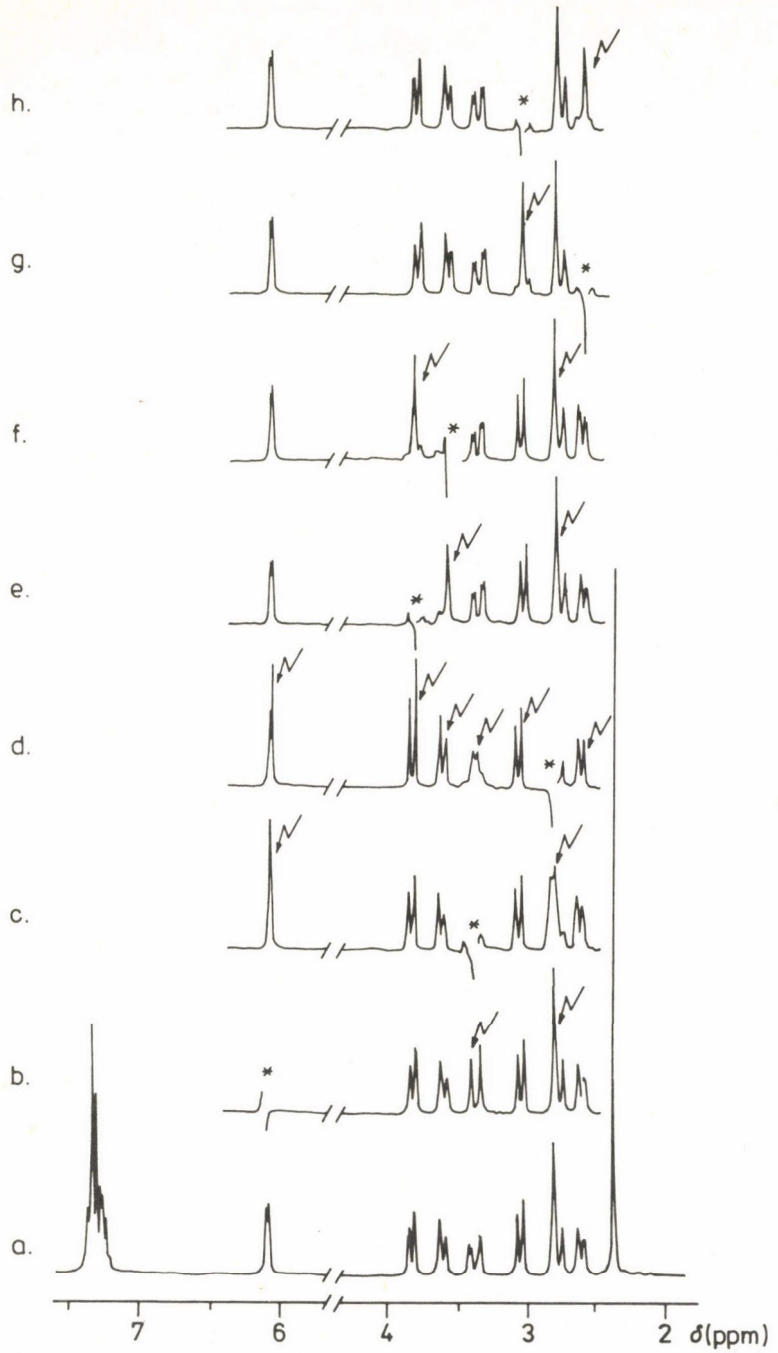
Vegyület	Hozzárendelés	Kémiai eltolódás		Kémiai eltolódáskülönbség	
		mért	számított[a]	H/C[b]	H/C[c]
8a	δH-2	8,69	8,82	−0,13	−0,29
	δH-5	7,12	7,55	−0,43	
	δH-6	8,35	8,67	−0,32	
	ΔδH (2, 5)	1,57	1,27	0,30	0,20
	ΔδH (2, 6)	0,34	0,15	0,19	
	ΔδH (5, 6)	1,23	1,12	0,11	
8b[d]	δH-3	8,35	7,88	0,47	0,32
	δH-5	7,12	7,53	−0,41	
	δH-6	8,69	8,77	−0,08	
	ΔδH (3, 5)	1,23	0,35	0,88	0,59
	ΔδH (3, 6)	0,34	0,89	−0,55	
	ΔδH (5, 6)	1,57	1,24	0,33	
8a	δC-2	150,0	149,7	+0,3	2,5
	δC-3	134,3	136,2	−1,9	
	δC-4	149,3	143,7	+5,6	
	δC-5	124,4	120,3	+4,1	
	δC-6	148,0	147,4	+0,6	
8b[d]	δC-2	149,3	163,7	−14,4	8,1
	δC-3	134,3	118,9	+15,4	
	δC-4	148,0	144,7	+3,3	
	δC-5	124,4	117,8	+6,6	
	δC-6	150,0	149,4	+0,6	

[a] Empirikus szubsztituens konstansok felhasználásával (lásd a szöveget)
[b] A mért és számított értékek különbsége
[c] A három, illetve öt kémiai eltolódáskülönbség átlaga
[d] A hipotétikus **8b** szerkezetre megadott „mért" értékek a **8a** esetén kísérletileg meghatározottakkal azonosak, de a **8b** szerkezetnek megfelelő hozzárendelések figyelembevételével párosítva az egyes H, ill. C atomokkal

Hasonlóan a protoneltolódásokhoz, a mért és számított szénrezonancia-eltolódások **8a** esetén sokkal kisebb (átlagosan 2,5 ppm-es) eltérései is ezt a szerkezetet valószínűsítik **8b** párjával szemben (átlageltérés 8,1 ppm!). Mivel a szükséges szubsztituens-konstansok nem álltak rendelkezésre az irodalomban, az empirikus formulába [5c] a fenilé helyett a vinil-, a hidroximetilé helyett pedig az etil-szubsztituens konstansait [8] helyettesítettük.

Végső bizonyításként az **5** *N*-metil-vegyülettel és **7** acetoxi-származékával kettősrezonancia-kísérleteket végeztünk, ezzel az ^1H NMR jelek esetenként kétséges asszignációját is tisztázva.

Az **5** vegyület spektrumán (2a. ábra) az olefin (H-5) jelet telítve 2,76 és 3,37 ppm-nél a kettős dublettek dubletté egyszerűsödnek (2b. ábra), jelezve hogy ezek egy $=CH—CH_2—$ csoport metilén-hidrogénjeitől származnak. Mivel ilyen csoport a **4b**



2. ábra. Az **5** vegyület ^{1}H NMR spektruma 250 MHz-en, $CDCl_3$ oldatban (a) és a kettősrezonancia-spektrumok (b—h), rendre a H-5 (b), H-6*e* (c), az átfedő H-3 és H-6*a* (d), a CH_2O (e, f), a H-2*a* (g) és a H-2*e* (h) jeleket telítve. Lecsatoló teljesítmény: 0,7 W, akkumulált spektrumok száma: 8
*: telített jel; ↯ : a telítés hatására változó jelek

3. ábra. A **7** vegyület ^{1}H NMR spektruma 250 MHz-en $CDCl_3$ oldatban (a). A kettősrezonancia-spektrum (b) a H-3 jel telítésekor (lecsatoló teljesítmény: 0,6 W, akkumulált spektrumok száma: 8). Differenciál mag-Overhauser-effektus (DNOE-kísérlet) a fenil- (c), ill. *N*-metilprotonok (d) telítésével

*: telített jel; ↯ : a telítés hatására változó jelek; ↙ : a DNOE kísérletben intenzitásnövekedést mutató jelek

és **4d** szerkezetekben nem fordul elő, ez a kísérlet újabb bizonyíték ezen szerkezetek kizárásának jogosságát illetően. A fordított kísérlet (2c, d ábra) is azonos eredményt ad: a 3,37 ppm-es kettős dublettet, ill. a 2,78 ppm-es párját (s szükségszerűen a vele átfedő jelet) telítve, a H-5 triplett szinguletté, ill. dubletté egyszerűsödik.

A fenti metilénprotonok egyikének telítésekor egyidejűleg a másik kettős dublettje is egyszerűsödik, összetartozásuk bizonyítékaként.

A 2,76 ppm-es jellel átfedő jel asszignációját a H-3 atomhoz igazolja, hogy telítéskor a legnagyobb eltolódású, s így kétségkívül az OCH_2 protonoktól származó kettős dublettek dubletté (az *ABX* spektrum *AB* multipletté) olvadnak össze (2d. ábra). Természetesen ugyanez történik az analóg H-2 jelekkel is.

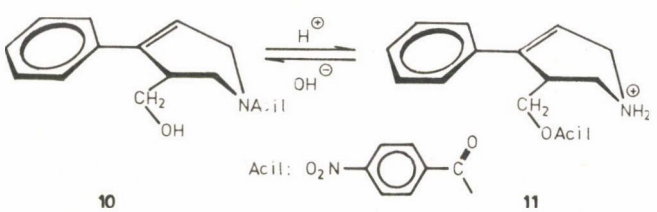
Az „ellenkísérletek" — a —CH_2O— protonoktól származó 3,80, ill. 3,60 ppm körüli jelek telítése (2e, f ábra) — egybehangzó eredményt adnak: mindkét esetben egyszerűsödik a „pár" jele és élesedik a 2,8 ppm-es jel. Hasonlóképpen igazolható a H-2 metilénprotonok jeleinek összetartozása is (2g, h ábrák).

A **7** vegyület H-3 jelét telítve (3b. ábra) szinguletté olvad egybe az itt eredetileg dublettként jelentkező (3a. ábra) CH_2O jel, amelynek hozzárendelését az **5** vegyületre mérthez képest erősen megnövekedett kémiai eltolódás is egyértelművé teszi. Dubletté egyszerűsödik ugyanakkor a 2,42 ppm-es kettős dublett és változik a 2,8 ppm körüli átfedő jelek szerkezete, igazolva a H-2 (s egyúttal a H-6) metilénprotonok jelének 2. táblázatban megadott asszignációját.

A kettősrezonancia-kísérletek azonban nem adnak új információt a **4a** vagy **4c** szerkezet közötti választást illetően. Ezért a **7** vegyülettel DNOE (Differenciál Nukleáris Overhauser Effektus) kísérletet [5e] is végeztünk. Ennek lényege, hogy a térben közeli magok egyikét gerjesztve, a másik jelintenzitása megnő [9].

Az aromás protonokat telítve a H-3, H-5 és kisebb mértékben a CH_2O jelek intenzitása (3c. ábra), az *N*-metil-jel telítésekor viszont a H-2 és H-6 hidrogéneké (3d. ábra) növekedett az eredeti spektrumhoz (3a. ábra) képest. A 3c, d ábrák a „normál" és NOE spektrumokban mért jelintenzitások különbségét (DNOE) mutatják. Ekként a **4a,** s ezzel a **8a** szerkezet végérvényesen bebizonyosodott.

Mivel a fenti vegyület egy gyűrűbezárt nitrogénatomot tartalmazó 1,3-aminoalkoholnak tekinthető, érdekesnek tűnt a rokon 1,3-aminoalkoholok esetén vizsgált [10–15] N→O és O→N acilvándorlási reakciót a **4a** vegyület esetében is megkísérelni.



10 **11**

A Schotten—Baumann szerinti acilezési reakcióval elkészített *N*-benzoil-származék nem bizonyult kristályosnak, míg *p*-nitro-benzoil-kloriddal jól kristályo-

sodó terméket (**10**) nyertünk. A **10** vegyületet sósavas alkohollal melegítve a **11** *O*-acil-származék hidrokloridját kaptuk. Lúg hatására a **11** *O*-acil-vegyület a **10** *N*-acil-származékká alakul vissza. Előbbi reakciók a spektroszkópiai úton levezetett **4a** szerkezettel összhangban vannak.

Kísérleti rész

A Boetius (Franz Küstner, Dresden) mikroolvadáspont-meghatározókészülékkel mért olvadáspontok nincsenek korrigálva. A vékonyrétegkromatográfiás vizsgálatokat szilikagél G rétegen, metanol — 10%-os ammónium-hidroxid (9:1) kifejlesztő elegyben, jódgőz előhívással végeztük. A vegyületeket Büchi (Flavil, Svájc) tekéscsőben desztilláltuk.

Az IR spektrumokat KBr pasztillában vagy folyadékfilmként Perkin—Elmer 577 optikai rácsos készülékkel vettük fel.

A proton- és szénrezonancia spektrumokat 5 mm-es küvettában, szobahőmérsékleten Bruker WM-250, ill Varian XL-100 FT-spektrométerekkel 250,13, ill. 25,14 MHz-en vettük fel, deuterokloroformos oldatban, belső referensként TMS-t alkalmazva és az oldószer deutérium-jelére lockolva. Az ^{1}H és ^{13}C NMR spektrumok felvételéhez használt legfontosabb mérési paraméterek a következők voltak: spektrumszélesség 5 kHz, pulzushossz: 1 és 10μs (~20° és 80° billenés-szög), gyűjtési idő: 1,64 és 0,8 s, számítógép-memória: 16 és 8 K, akkumulált spektrumok száma 8 és 4—100 K. A jel/zaj viszony javítására exponenciális függvénnyel szoroztuk az időfüggő spektrumokat (FID-eket), a vonalszélességet 0,7, ill. 1,0 Hz-re választva. A szénspektrumok szélessávú protonlecsatolással (lecsatoló teljesítmény ~3 W) készültek. A kettősrezonancia-kísérletekhez konvencionális kb. 0,15 W teljesítményű CW-besugárzást használtunk. A differencial-NOE méréseket a Bruker Aspect 2000 pulzusprogramozás brosúrájában szereplő 12,5 számú mikroprogrammal végeztük. A NOE előállítására kapuzott lecsatolást alkalmaztunk, 30 s késleltetési idővel, 50 mW-os lecsatoló teljesítménnyel. Akkumulált spektrumok száma: 32, relaxációs késleltetés 0,1 s. Az első két spektrumot minden ciklusnál figyelmen kívül hagytuk, a stacioner állapot biztos elérése érdekében.

3-(Hidroxi-metil)-4-fenil-1,2,3,6-tetrahidropiridin (**4a**)

856 g ammónium-klorid és 3000 ml 36%-os formaldehid oldat 60 °C-ra melegített elegyéhez keverés és hűtés közben lassan 944 g α-metil-sztirolt adagolunk. A reakcióelegyet keverés közben 40 °C-ra hűtjük. Hozzáadunk 2000 ml metanolt és a keverést 20 óráig változatlan hőmérsékleten folytatjuk. A metanolt vákuumban eltávolítjuk, a maradékot 3000 ml tömény sósavval elegyítjük. Az elegyet keverés közben 100 °C-ra melegítjük, lehűtjük, 15n nátrium-hidroxiddal meglúgosítjuk és benzollal extraháljuk. A benzolos részt kálium(I)-karbonát fölött szárítva, a benzol ledesztillálása után vákuumban desztilláljuk és 46—50%-os termeléssel 4-fenil-1,2,3,6-

tetrahidropiridint nyerünk enyhe sárga színű olajként. Fp.: 97—112 °C (1 Hgmm), n_D^{25}:1,586 [4].

A desztillálási maradékot (kb. 450—500 g) 25%-os sósavban oldjuk, állni hagyjuk, a savas-vizes részt az oldhatatlan gyantás üledékről leöntjük és vízsugárvákuumban bepároljuk. A maradékot kb. 2 liter acetonban melegítéssel feloldjuk és hűtőszekrényben kristályosodni hagyjuk. A kivált kristályokat szűrjük, acetonnal mossuk, majd vízben feloldva, ammónium-hidroxiddal átlúgosítva, kloroformmal extraháljuk. Kálium(I)-karbonáton szárítva, a kloroform ledesztillálása utáni maradékot vákuumban desztilláljuk. Fp.: 150 °C (4 mm). Kapunk 28 g anyagot, mely éter hozzáadása után kristályosodik. Op.: 69—70 °C. $C_{12}H_{15}NO$ (189,25). Szám./mért C: 76,15/76,10. H: 7,98/8,19. N: 7,40/7,45% **4a**.HCl. Op.: 228—229 °C $C_{12}H_{16}NOCl$ (225,72).

1-Metil-3-(hidroxi-metil)-4-fenil-1,2,3,6-tetrahidropiridin **(5)**

9,46 g (0,05 mól) **4a**-t 11,5 g (0,25 mól) hangyasavval és 10 ml 36%-os formaldehid oldattal (kb. 0,11 mól) 12 órán át gőzfürdőn melegítünk. 10 ml tömény sósavat adunk hozzá és bepároljuk. A maradékot 25 ml vízben feloldjuk, tömény ammóniumhidroxid oldattal átlúgosítjuk és a kivált olajat benzolban felvesszük. Kálium(I)-karbonáton szárítjuk, majd bepároljuk. Vákuumban desztilláljuk. Fp.: 155 °C (4 Hgmm), 9,1 g (89%). Op.: 99—100 °C. Szám./mért C: 76,81/77,10, H: 8,42/8,59, N: 6,89/6,79% **5**.HCl. Op.: 183—184 °C, $C_{13}H_{18}NOCl$ (239,74).

1-Acetil-3-(acetoxi-metil)-4-fenil-1,2,3,6-tetrahidropiridin **(6)**

4,73 g (0,025 mól) **4a**-t 10 g (~0,1 mól) ecetsavanhidriddel 10 ml toluolban 2 órán át enyhe forrásban tartunk, majd az oldószert, ill. az ecetsavat és ecetsavanhidrid feleslegét vákuumban ledesztilláljuk. A maradékot száraz éterből háromszor átkristályosítva 4,5g (65%) fehér kristályos anyagot kapunk. Op.: 70—72 °C. Vékonyrétegkromatográfiásan egységes, azonban már 1—2 nap alatt elfolyósodik, ecetsavszagúvá válik, diacetát és monoacetát származékok keveréke keletkezik. $C_{16}H_{19}NO_3$ (273.33). Szám./mért C: 70,30/69,90. H: 7,00/6,71, N: 5,12/5,20%.

1-Metil-3-(acetoxi-metil)-4-fenil-1,2,3,6-tetrahidropiridin **(7)**

10 g (~0,05 mól) **5**-öt 50 ml benzolban oldunk. Hozzáadunk 10 ml (~0,1 mól) ecetsavanhidridet, szemernyi cinkport és 12 órán át 100 °C-on melegítjük. Vákuumban bepároljuk, a maradékot 20 ml vízben oldjuk, ammónium-hidroxiddal meglúgosítjuk és benzollal extraháljuk. A benzolt kálium(I)-karbonáton szárítjuk, majd a benzol ledesztillálása utáni maradékot vákuumban háromszor desztilláljuk. Fp. 170 °C (4 Hgmm), 7 g (57%), n_D^{20}:1,547 fény- és oxigénérzékeny olaj. $C_{15}H_{19}NO_2$ (245,32). Szám./mért C: 73,44/73,11, H: 7,80/8,07, N: 5,70/5,96%.

3-(Hidroxi-metil)-4-fenil-piridin **(8a)**

9,46 g (0,05 mól) **4a**-t 0,5 g 10%-os palládium-csontszénnel 43 g (0,35 mól) nitrobenzolban 135 °C-on 6 órán át keverünk, miközben a keletkező vizet nitrogén átbuborékoltatással eltávolítjuk. Lehűtés után a reakcióelegyet 2n sósav feleslegébe öntjük, szűrjük és toluollal extraháljuk. A vizes részt ammónium-hidroxiddal meglúgosítjuk és az amint toluolban felvesszük. Kálium(I)-karbonáton szárítjuk, a toluol ledesztillálása után vákuumban desztilláljuk. Fp.: 160 °C (4 Hgmm), 7,5 g (81%), Op.: 62—63 °C. $C_{12}H_{11}NO$ (185,288). Szám./mért C: 77,81/78,10, H: 5,98/6,22, N: 7,56/7,30%.

3-(Acetoxi-metil)-4-fenil-piridin **(9)**

4,63 g (0,025 mól) **8a**-t 5 g (~0,05 mól) ecetsavanhidriddel 10 ml benzolban 2 órán át enyhe forrásban tartunk, majd az oldószert, ill. ecetsavat és ecetsavanhidrid feleslegét vákuumban ledesztilláljuk. A maradékot éterben felvesszük, híg (5%-os) nátrium-hidrogén-karbonát oldattal semlegesre mossuk. Kálium(I)-karbonáton szárítjuk, az éter ledesztillálása után vákuumban desztilláljuk. Fp.: 160 °C (4 Hgmm), nyeredék 5,0 g (89%), n_D^{20}: 1,5727 $C_{14}H_{13}NO_2$ (227,26). Szám./mért C: 73,99/74,30, H: 5,76/6,10, N: 6,16/5,84%.

1-(p-Nitro-benzoil)-3-(hidroxi-metil)-4-fenil-1,2,3,6-tetrahidropiridin **(10)**

4,73 g (0,025 mól) **4a**-t 50 ml benzolban oldunk, és 50 ml 1n nátrium-hidroxid oldatot hozzáadva, intenzív keverés mellett, részletekben 5,56 g (0,03 mól) *p*-nitrobenzoil-kloridot adagolunk hozzá. 6 óráig szobahőfokon keverjük, majd a kivált kristályokat szűrjük, a benzolos részt elválasztva semlegesre mossuk és bepároljuk. A maradékot a korábban kiszűrt kristályokkal egyesítjük, benzolban oldjuk, kálium(I)-karbonáton szárítjuk és az oldószer ledesztillálása után visszamaradt anyagot benzolból átkristályosítjuk. Nyeredék: 6,2 g (73%). Op.: 144 °C. $C_{19}H_{18}O_4N_2$ (338,37). Szám./mért C: 67,44/67,10, H: 5,36/5,62, N: 8,27/8,30%.

3-(p-Nitro-benzoxi-metil)-4-fenil-1,2,3,6-tetrahidropiridin-hidroklorid **(11)**
(N→O acilvándorlás útján)

1,69 g (0,005 mól) **10**-t feloldunk 50 ml vízmentes etanolban és hozzáadunk 10 ml 25%-os etanolos sósavat. A reakcióelegyet enyhén forrásban tartjuk, közben időről időre vékonyrétegkromatográfia segítségével ellenőrizzük a reakció lefutását. 2 óra alatt a reakció teljesen végbemegy, ekkor szárazra pároljuk és a maradékot acetonnal

átmosva szűrjük. Nyeredék: 1,3 g (69%) fehér kristályos anyag. Op.: 195—197 °C. $C_{19}H_{19}O_4N_4Cl$ (375,83). Szám./mért C: 60,72/60,04, H: 5,09/5,40, N: 7,45/7,72, Cl, 9,43/9,61%.

1-(p-Nitro-benzoil)-3-(hidroxi-metil)-4-fenil-1,2,3,6-tetrahidropiridin **(10)**
(O→N acilvándorlás útján)

0,93 g (0,0025 mól) **11**-t 20 ml vízben oldunk, 20 ml benzolt rétegezünk fölé és intenzív keverés közben pH 10-ig 2n nátrium-hidroxidot csepegtetünk a reakcióelegyhez. A keverést folytatva időről időre a reakció lefutását vékonyrétegkromatográfiásan ellenőrizzük. A reakció 1,5 óra alatt teljesen végbemegy, ekkor a benzolos részt elválasztjuk, kevés kálium(I)-karbonáton szárítjuk. Bepárlás után 0,45 g (53%) fehér kristályos anyagot nyerünk. Benzolból átkristályosítjuk. Op.: 142—143 °C. Olvadáspontdepressziót a **10**-zel nem adott, vékonyrétegkromatográfiásan a **10** vegyülettel azonos.

Összefoglalás

Az α-metil-sztirol aminometilezésekor a 4-fenil-1,2,5,6-tetrahidropiridin főtermék mellett nagy mennyiségű ismeretlen szerkezetű melléktermék keletkezik. Származékok előállításával és IR, ^1H és ^{13}C NMR vizsgálatokkal igazoltuk, hogy a melléktermék a 3-hidroxi-metil-4-fenil-1,2,3,6-tetrahidropiridin. A szerkezet és a spektrumasszignációk alátámasztására kettősrezonancia és DNOE méréseket is végeztünk. Előállítottuk az 1-*N*-metil-, 1-*N*-, 3-*O*-diacetil-, 1-*N*-metil-3-*O*-acetil, valamint 1-*N*-*p*-nitro-benzoil-származékot, továbbá utóbbiból acilvándorlással a 3-*O*-*p*-nitro-benzoil-származékot. A heterogyűrűt aromatizálva szintetizáltuk a 3-hidroximetil-4-fenil-piridint és *O*-acetilszármazékát.

Summary

Aminomethylation of α-methylstyrene leads to 1,2,3,6-tetrahydro-4-phenylpyridine as main product together with a significant amount of a previously unknown by-product. *Via* synthesis of derivatives and their investigation by IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy we proved, that the by-product is 1,2,3,6-tetrahydro-4-phenyl-3-pyridine-methanol.

The proposed structures and the assignment of the spectra were confirmed by double resonance and differential nuclear Overhasuer effect-measurements.

The *N*-methyl-, the *N*-methyl-*O*-acetyl, as well the *N*, *O*-diacetyl, further the *N*-(4-nitrobezoyl), and *via* *N→O* acylmigration the *O*-(4-nitrobenzoyl) derivatives of the by-product were synthesized. By aromatization of the heteroring, 4-phenyl-3-pyridine methanol and its *O*-acetyl derivatives were obtained, too.

IRODALOM

1. Schmidle, C. J., Mansfield, R. C.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5698 (1955).
2. ibid, **78**, 425 (1956).
3. ibid, **78**, 1702 (1956).
4. Janssen, P. A. J., Van de Westeringh, C., Jageneau, A. H. M., Demoen, P. J. A., Hermans, B. K. F., Van Daele, G. H. P., Schellekens, K. H. L., Van der Eycken, C. A. M., Niemegeers, C. J. E.: *J. Med. Pharm. Chem.*, **1**, 281 (1958).

5. SOHÁR P.: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.* CRC Press, Boca Raton, Florida (1983). a) Vol. II., p. 176, b) Vol. II., p. 87, c) Vol. II., p. 192, d) Vol. II., p. 86, e) Vol. I., p. 197.
6. MASON, J.: *J. Chem. Soc. A.*, 1038 (1971).
7. STOTHERS, J. B.: *Carbon-13 NMR Spectroscopy.* Acedemic Press, New York (1972). p. 152.
8. PRETSCH, E., CLERC, T., SEIBL, J., SIMON, W.: *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden.* Springer Verlag, Berlin (1976). p. C140, C145.
9. KUHLMANN, K. F., GRANT, D. M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **90,** 7355 (1968).
10. WEISZ I., DUDÁS A.: Monatshefte **91,** 840 (1960).
11. KURTEV, B. J., MOLLOV, N. M., ORAHOVATS, A. S.: Monatshefte **95,** 64 (1964).
12. BERNÁTH G., KOVÁCS K., LÁNG K. L.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **65,** 347 (1970).
13. BERNÁTH G., LÁNG K. L., GÖNDÖS GY., MÁRAI P., KOVÁCS K.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **74,** 479 (1972).
14. BERNÁTH G., GÖNDÖS GY., LÁNG K. L.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **81,** 187 (1975).
15. BERNÁTH G., LÁNG, K. L., TICHY, M., PÁNKOVÁ, M.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **86,** 199 (1975).

KOMPLEXEKTŐL A FÉM FELÉ — KIS ÉS NAGY ÁTMENETIFÉM-KLASZTEREK*

GÜNTER SCHMID

(Institut für Anorganische Chemie, Universität Essen, D-4300 Essen-1, Universitätsstrasse 5—7, BRD)

Érkezett: 1984. június 11-én

Az átmenetifém-klaszterek kémiája az elmúlt 10—15 évben döntő új eredményeket ért el. A többé-kevésbé véletlen szintézisek korszaka után, lassan megtanultuk a klaszterek előállításának rendszerezését, megértettük a szerkezetek építőelveit és ennek alapján új előállítási stratégiákat tudtunk kidolgozni.

Az átmenetifémek sokmagvú molekulái, a „klaszterek", nem csak „akadémikus" érdekességgel bírnak. E vegyületek régóta fontos szerepet játszanak a homogén és heterogén katalízis, különösen pedig e kettő határterületének kutatásában. A klaszterek a kristálynövekedés, a felületi jelenségek kutatása és számos ezekkel rokon tudományterület fontos modelljei. Nem utolsósorban pedig a klaszterek tanulmányozásától remélünk választ arra a fontos kérdésre: tulajdonképpen hány fématom képez olyan alakulatot, amit már fémnek nevezhetünk.

A klaszterek kutatásának jelenlegi kérdésköre két fontosabb problémacsoportra bontható:

1. A ligandum-burok
2. A klaszter magja

A ligandum-burok

Egy-két magvú komplexekben és kis klaszterekben általában két elektronos, kétcentrumú kötések jelentkeznek s jól megérthetők a ligandumok típusának és számának figyelembevételével egyszerű elektron-számolási szabályok, mint pl. az ismert 18-elektron-szabály, alapján. MINGOS és WADE olyan empirikus szabályokat dolgoztak ki, melyek alkalmasak poliéderes vegyületek kötéseinek jellemzésére (Polyhedral-Skeletal-Electron-Pair-Theory — poliéderes váz-elektronpár elmélet) [1—4]. E szabályokat eredetileg boránokra és karboránokra állapították meg, nagyobb átmenetifém-klaszterekre csak korlátozottan alkalmazhatók, mivel levezetésüknél csak az *s*- és *p*-elektronpályákat vették figyelembe.

Már aránylag kis klasztereknél, melyeknél a ligandumok *száma* követi a 18-elektron-szabályt, jelentkeznek a ligandumok *elrendeződésével* kapcsolatos

* (a) Az MTA Veszprémi Akadémiai Bizottságban elhangzott előadás, 1984. jún. 5. (b) „Klaszter" az angol cluster szó (sajnos) elmagyarosodott, ill. elnémetesedett formája: sokfématomos, fém—fém kötésekkel összetartott vegyületek összefoglaló neveként használják.

problémák. Példaként említsünk meg egy homológ tetraéderes klaszter-párt: a $Co_4(CO)_{12}$ és az $Ir_4(CO)_{12}$ fémváza hasonló, de az elsőnél 3 hid-CO csoport alakul ki [5], míg a másodikban csak véghelyzetű karbonilcsoportok [20a] vannak. A két fém heteronukleáris tetraéderes klasztereinek, $(CO)_9Co_3EL_n$ [6—15] és $(CO)_9Ir_3EL_n$ [16] beható tanulmányozása, nem utolsósorban pedig BENFIELD és JOHNSON [17] munkája nagyban hozzájárult a ligandumok elrendeződésének megértéséhez. A kérdés mai állását a következőképpen definiálhatjuk: egy M_m összetételű fémklaszter koordinációs övezetében levő ligandumok úgy rendeződnek el, hogy azon a legkisebb gömbhéjon foglalnak helyet, ahol a ligandumok közötti taszítás minimális lesz. Ez a megállapítás alkalmas mind olyan egyszerű klaszterek, mint a $Co_4(CO)_{12}$ vagy $Ir_4(CO)_{12}$, mind pedig ezeknél sokkal komplikáltabb klaszterek szerkezetének magyarázatára.

A klaszter magja

Az 1. ábrán M_m (m = 4—13) összetételű klaszterek fém-magjának szerkezetét mutatjuk be. A bemutatott példák jól szemléltetik a klaszter mag építőelvét (nucleation, angol): az atomok a legszorosabb illeszkedés elvét követve rendeződnek, így az m = 13-nál ikozaéderes vagy kuboktaéderes szerkezet alakul ki.

Az építőelv még markánsabban jelentkezik a 2. ábrán bemutatott M_m (m = 14—38) atomos klaszterek szerkezeténél. Ezek a szerkezetek is a legszorosabb illeszkedés elvét követik s így tulajdonképpen fémrácsokból „kivágott" kis darabkáknak tekinthetők. Így pl. a $[Rh_{22}(CO)_{37}]^{4-}$ anion klaszter-magját 4 egymásra helyezett, legszorosabban illeszkedő C_{3v} szimmetriájú fém-rétegnek tekinthetjük, melyek közül az egyik nem teljes. Az ABAC rétegsorrend hexagonális (hcp) és köbös (ccp) legszorosabb illeszkedésnek felel meg. A $[Pt_{26}(CO)_{32}]^{2-}$ hcp, a $Pt_{38}(CO)_{44}$ ccp típusú.

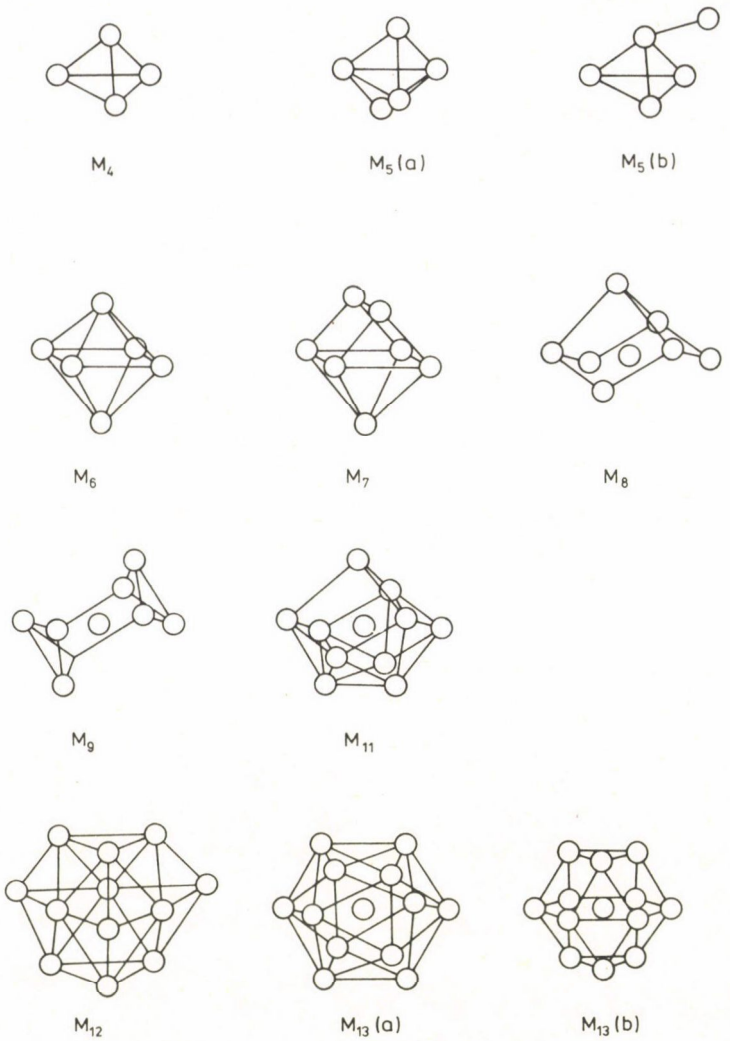
Az M_{13}-as klaszternagysággal egy „zárt" szerkezetet (closed-shell structure, angol) érünk el. Az ilyen „zárt" szerkezetek különösen stabilisak. A következő „zárt" szerkezetet m = 55-nél érjük el. Fizikai modellek és kísérleti megfigyelések arra mutatnak, hogy az M_{55} egység, hasonlóan magasabb „mágikus számokhoz", ugyancsak kiemelkedő stabilitást mutat. Nem sokkal ezelőtt ezt kísérletileg is igazolták xenon-klasztereken [38].

A 2. ábrán bemutatott példák m értéke 13 és 55 közötti. Fontos kérdésnek mutatkozott, hogy vajon az 55-ös mágikus számnak megfelelő klaszterek is előállíthatók-e. E típus lényeges lépést jelent a fémes állapot irányába.

Új stratégiák

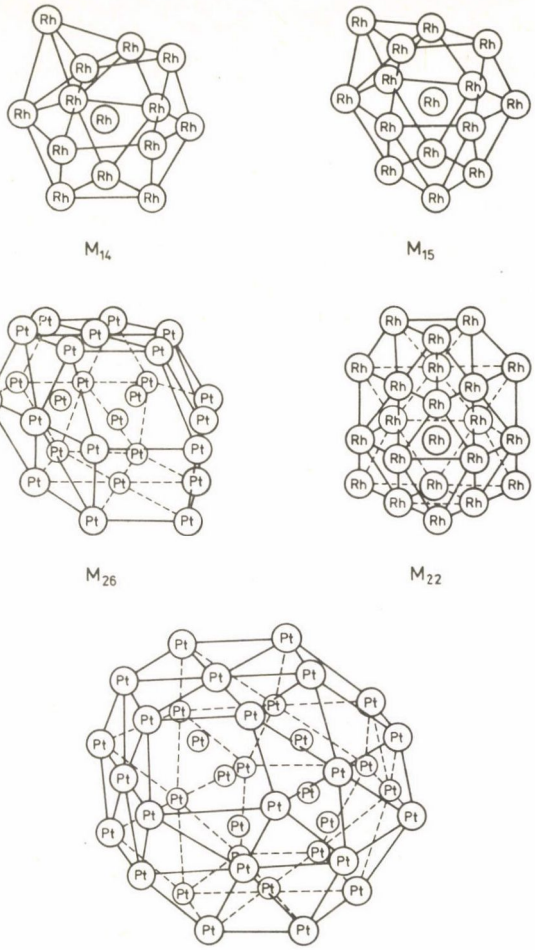
A korábbi vizsgálatokból a következő általánosításokhoz juthatunk el:

1. A fém-klaszterek igyekeznek lehetőleg egyenletes ligandumburokhoz jutni.
2. A fématomok a legszorosabb illeszkedés elve szerint rendeződnek.
3. A „zárt" szerkezeteknél (closed-shell structures) különösen nagy stabilitás várható.



1. ábra. Az átmenetifém-klaszterekben kialakuló fém-elrendeződés néhány példája
M_4: $M_4(CO)_{12}$ (M = Co [5, 18], Rh [19], Ir [20a]); M_5 (a): $Os_5(CO)_{16}$ [20b], $[Ni_5(CO)_{12}]^{2-}$ [21]; M_5 (b): $[Au_5(diphos)_3]^{2+}$ [22]; M_6: $M_6(CO)_{16}$ (M = Co [23], Rh [24]), $Os_6(CO)_{18}$ [25]; M_7: $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$ [26]; M_8: $[Au_8(PPh_3)_8]^{2+}$ [27]; M_9: $[Au_9(P\ tolyl_3)_8]^{3+}$ [28]; M_{11}: $Au_{11}(PR_3)_7X_3$ [29—31]; M_{12}: $[Ni_{12}(CO)_{21}H_{4-n}]^{n-1}$ [32]; M_{13} (a): $[Au_{13}(PR_3)_{10}Cl_2]^{3-}$ [33]; M_{13} (b): $[Rh_{13}(CO)_{24}H_{5-n}]^{n-}$ [34].

M_{55}-ös klaszterek felépítésénél az eddig alkalmazott módszerek, amelyek lényegében kisebb klaszter egységek kondenzációját jelentik — legalábbis mostanig — nem bizonyultak eredményesnek. A fématomoknak a kisebb fragmensek ligandumhéjától nem zavartatva kellene összetalálkozni, majd a „mágikus szám" elérésekor a képződményt megfelelő ligandumoknak kellene stabilizálni.



2. ábra. 13 fématomnál nagyobb átmenetifém-klaszterek példái
M_{14}: $[Rh_{14}(CO)_{25}]^{4-}$ [35]; M_{15}: $[Rh_{15}(CO)_{27}]^{3-}$ [35]; M_{22}: $[Rh_{22}(CO)_{37}]^{4-}$ [36]; M_{26}: $[Pt_{26}(CO)_{32}]^{2-}$ [37]; M_{38}: $Pt_{38}(CO)_{44}$(?) [37]

A 3. ábrán a felépítési elv egy egyszerűsített vázlatát láthatjuk. Nyilvánvaló, hogy az l távolság és a δ „klaszter kúpszög" a klaszter-mag nagyságától és a ligandum geometriájától függenek. δ egy-egy ligandum „fedőképességét" jellemzi, l pedig a ligandumburok „vastagságát". Ha a klaszter-mag nagyságát egy adott fémre kiszámítjuk, megkereshetjük a mag stabilizálására legalkalmasabb ligandumot.

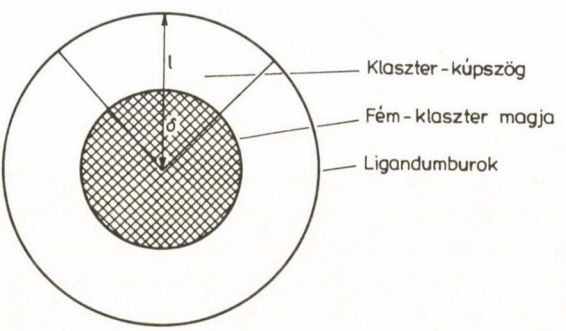
A 4. ábrán az M_{55}-ös klaszter konkrét esetére kiszámított modellt mutatunk be, melyből annak a ligandumnak a közelítő geometriai méreteit kaphatjuk meg, amely 55 kuboktaéderes elrendeződésű fématomból álló képződményt a lehető legteljesebben

befed. Ha M = Au-t választunk és ligandumként egy tercier-foszfint, úgy a 4. ábrából az 5. ábra vezethető le, melyen bemutatjuk a 12 PPh_3 ligandummal beborított Au_{55} klasztert [39].

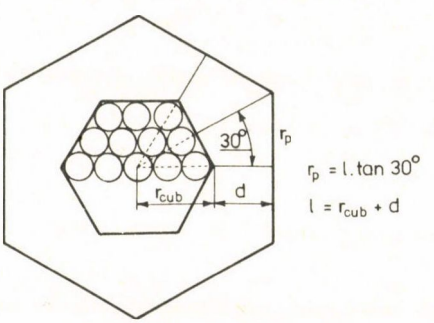
A bemutatott koncepció kísérleti megvalósítása úgy sikerült, hogy PPh_3AuCl benzolos oldatát 50—60 °C közötti hőmérsékleten B_2H_6-nal reagáltatjuk. Ily módon $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$-ot kapunk. A 6 Cl^- ligandum a foszfinok által meghagyott „fedetlen" felületrészeket borítják. Molekulatömeg-meghatározások, Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálatok és különösen nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos (HRTM, high resolution transmission electron microscopy) mérések bizonyítják a modell helyességét.

Ha a fémet aranyról más fémekre cseréljük, szükséges a ligandum nagyságát a klaszter megváltozott nagyságához „igazítani". Ily módon, a 4. ábrán bemutatott modell felhasználásával sikerült előállítanunk és jellemeznünk a $Rh_{55}(PtBu_3)_{12}Cl_{20}$ [40], $Ru_{55}(Pt\text{-}Bu_3)_{12}Cl_{50}$ és a $Pt_{55}(Ast\text{-}Bu_3)_{12}Cl_{20}$ vegyületeket.

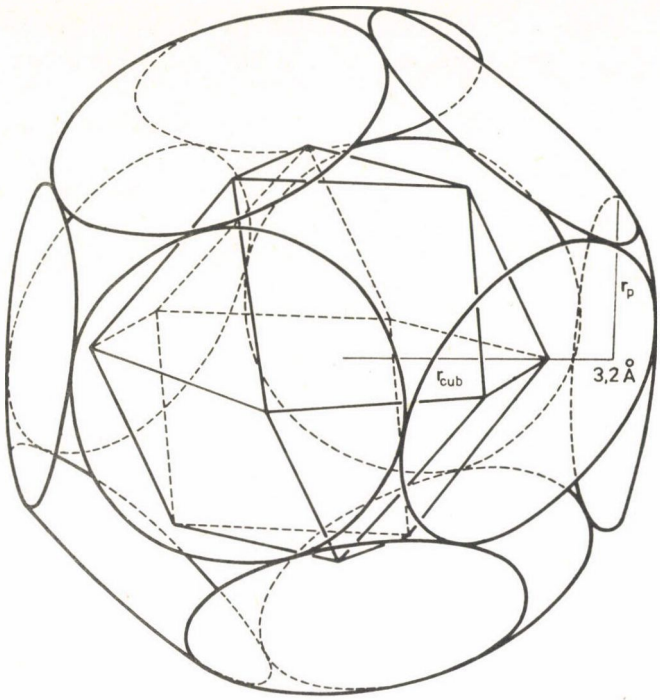
Az 55 fématomos klaszterek ^{31}P-NMR vizsgálata arra utal, hogy a foszfinok igen mobilisak, melyek oldatban könnyen disszociálnak. A Rh_{55}-ös klaszternél $^{103}Rh—^{31}P$ csatolás nem észlelhető, ami arra utal, hogy a foszfinok oldatban oly



3 ábra. A ligandumburok és a klaszter kúpszög vázlata



4. ábra. Az M_{55}-ös klaszterhez megfelelő ligandumok alakjának „kiszámításához" használatos modell
r_p = Foszfinrádiusz; d = Ligandum „magasság"



5. ábra. Az $Au_{55}(PPh_3)_{12}$ vázlata

gyorsan mozognak, hogy a csatolás „kiátlagolódik". E megfigyelésekből az gyanítható, hogy oldatban a ligandumburok laza „bőrként" veszi körül a klaszter magját.

Az új kísérleti eredmények fényében még inkább valószínűsíthető, hogy magasabb „mágikus számoknak" megfelelő (55 után 147 következik) fém-klaszterek is előállíthatók, úgyhogy talán egy napon a fém-komplex és a fém közötti híd bezárul. Kísérleteket folytatunk, hogy kolloid állapotú fémeket megfelelő ligandumokkal komplexálva különítsünk el. E kísérletek előzetes eredményei biztatóak s remélhető, hogy ily módon egy további lépést tehetünk a komplex vegyületektől a fém felé vezető úton.

Összefoglalás

A dolgozat kis és nagy fématomszámú átmenetifém-klaszter vegyületek építési elveit tekinti át. A felismert elvek felhasználhatók az eddigieknél lényegesen nagyobb klaszterek előállítására: az 55 fématomos klaszterek szintézisét és jellemzését szerző részletesen tárgyalja.

Summary

The review summarizes those general principles which are governing the formation of small and high-nuclearity transition metal clusters. These principles enabled the synthesis of much larger clusters than those reported earlier: the preparation and characterization of metal clusters with 55 metal atoms is described in details.

IRODALOM

1. K. WADE, Advan.Inorg.Radiochem., *18*, 1 (1976)
2. D. M. P. MINGOS, Nature, Phys.Sci., *236*, 99 (1972)
3. R. MASON, D. M. P. MINGOS, MTP Int.Rev.Sci.Phys.Chem.Ser., *2*, 11 (1975)
4. D. M. P. MINGOS, J.Chem.Soc.Dalton, *1974*, 133
5. P. CORRADINI, J.Chem.Phys., *31*, 1676 (1959)
6. (a) G. PÁLYI, F. PIACENTI, L. MARKÓ, Inorg.Chim.Acta, Rev., *4*, 109 (1970); (b) D. SEYFERTH, Adv.Organomet. Chem., *14*, 97 (1976); (c) G. SCHMID, Angew.Chem., *90*, 417 (1978)
7. G. SCHMID, V. BATZEL, G. ETZRODT, J.Organomet.Chem., *112*, 345 (1976)
8. R. BOESE, G. SCHMID, J.Chem.Soc.Chem.Commun., *1979*, 349
9. (a)A. VIZI-OROSZ, G. PÁLYI, L. MARKÓ, J.Organomet.Chem., *60*, C25 (1973); (b) A. VIZI-OROSZ, J.Organomet.Chem., *111*, 61 (1976); (c) A. VIZI-OROSZ, V. GALAMB, G. PÁLYI, L. MARKÓ, G. BOR, G. NATILE, J.Organomet.Chem., *107*, 235 (1976); (d) A. VIZI-OROSZ, V. GALAMB, G. PÁLYI, L. MARKÓ, J.Organomet.Chem., *216*, 105 (1981)
10. L. MARKÓ, Gazz.Chim.Ital., *109*, 247 (1979)
11. C. H. WEI, L. F. DAHL, Inorg.Chem., *6*, 1229 (1967)
12. C. E. STROUSE, L. F. DAHL, J.Am.Chem.Soc., *93*, 6032 (1971)
13. P. CHINI, L. COLLI, M. PERALDO, Gazz.Chim.Ital. *90*, 1005 (1960)
14. G. SCHMID, K. BARTL, R. BOESE, Z.Naturforsch. *32b*, 1277 (1977)
15. S. MARTINENGO, P. CHINI, V. G. ALBANO, L. CARIATI, T. SALVATORI, J.Organomet.Chem., *59*, 379 (1973)
16. W. KRUPPA, D. BLASER, R. BOESE, G. SCHMID, Z.Naturforsch., *37b*, 209 (1982)
17. R. E. BENFIELD, B. F. G. JOHNSON, J.Chem.Soc.Dalton, *1980*, 1743
18. F. H. CARRE, F. A. COTTON, B. A. FRENZ, Inorg.Chem., *15*, 380 (1976)
19. C. M. WEI, Inorg.Chem., *8*, 2384 (1969)
20. (a) M. R. CHURCHILL, J. P. HUTCHINSON, Inorg.Chem., *17*, 3528 (1978); (b) B. E. REICHERT, G. M. SHELDRICK, Acta Cryst., B33, 173 (1977)
21. G. LONGONI, P. CHINI, L. D. LOWER, L. F. DAHL, J.Am.Chem.Soc., *97*, 5034 (1975)
22. J. W. A. VAN DER VELDEN, J. J. BOUR, F. A. VOLLENBROEK, P. T. BEURSKENS, J. M. M. SMITS, J.Chem.Soc.Chem.Commun., *1979*, 1162
23. V. G. ALBANO, P. CHINI, V. SCATTURIN, J.Chem.Soc.Chem.Commun., *1968*, 163
24. E. R. COREY, L. F. DAHL, W. BECK, J.Am.Chem.Soc., *85*, 1202 (1963)
25. R. MASON, K. M. THOMAS, D. M. P. MINGOS, J.Am.Chem.Soc., *95*, 3802 (1973)
26. P. CHINI, G. LONGONI, V. G. ALBANO, Adv.Organomet.Chem., *14*, 285 (1976)
27. M. MANASSERO, L. NALDINI, M. SANSONI, J.Chem.Soc.Chem.Commun., *1979*, 385
28. P. L. BELLON, F. CARIATI, M. MANASSERO, L. NALDINI, M. SANSON, J.Chem.Soc.Chem.Commun., *1971*, 1423
29. M. MCPARTLIN, R. MASON, L. MALATESTA, J.Chem.Soc.Chem.Commun., *1969*, 334
30. V. G. ALBANO, P. L. BELLON, M. MANASSERE, M. SANSONI, J.Chem.Soc.Chem.Commun., *1970*, 1210
31. P. L. BELLON, M. MANASSERO, M. SANSONI, J.Chem.Soc.Dalton, *1972*, 1481
32. R. W. BROACH, L. F. DAHL, G. LONGONI, P. CHINI, A. J. SCHULTZ, J. M. WILLIAMS, Adv.Chem.Soc., *167*, 93 (1978)
33. C. E. BRIANT, B. R. C. THEOBALD, J. W. WHITE, L. K. BELL, D. M. P. MINGOS, A. J. WELCH, J.Chem.Soc.Commun., *1981*, 201
34. V. G. ALBANO, A. CARIOTTI, P. CHINI, G. CIANI, S. MARTINENGO, W. M. ANKER, J.Chem.Soc.Chem.Commun., *1975*, 859
35. S. MARTINENGO, G. CIANI, A. SIRONI, P. CHINI, J.Am.Chem.Soc., *100*, 7096 (1978)
36. S. MARTINENGO, G. CIANI, A. SIRONI, J.Am.Chem.Soc., *102*, 7564 (1980)
37. P. CHINI, J.Organomet.Chem., *200*, 37 (1980)
38. O. ECHT, K. SATTLER, E. RECKNAGEL, Phys.Rev.Lett., *47*, 1121 (1981)
39. G. SCHMID, R. PFEIL, R. BOESE, F. BANDERMANN, S. MEYER, G. H. M. CALIS, J. W. A. VAN DER VELDEN, Chem.Ber., *114*, 3634 (1981)
40. G. SCHMID, U. GIEBEL, W. HUSTER, A. SCHWENK, Inorg.Chim.Acta, (1984) sajtó alatt

Fordította:
PÁLYI GYULA

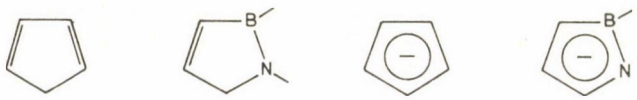
AZABOROLINIL SZENDVICS ÉS FÉLSZENDVICS KOMPLEXEK*

GÜNTER SCHMID

(Institut für Anorganische Chemie, Universität Essen, D-4300 Essen-1, Universitätstrasse 5—7, BRD)

Érkezett: 1984. június 11-én

A ciklopentadién molekula egyik C=C egységének BN-csoporttal való helyettesítése 1,2-azaborolinhoz vezet. A ciklopentadiénhez hasonlóan az 1,2-azaborolinok monoanionja 6π-elektronos rendszer és így alkalmas η^5-típusú koordinációra:



Ciklopentadién 1,2-azaborolin

Ciklopentadienil 1,2-azaborolinil

Az azaborolinilkémia területén vizsgálataink célja az volt, hogy összehasonlítsuk e ligandum és az izoelektronos ciklopentadienil csoport szerepét, viselkedését átmenetifémek koordinációs övezetében. Különösen a téma két vonatkozását vizsgáltuk:

1. A szabad BN-vegyületekben a BN-csoport jelentékeny mértékben poláros. Vizsgáltuk, hogy e polaritást az átmenetifémhez történő koordináció milyen mértékben egyenlíti ki?

2. Mivel a ciklopentadienil ligandum két szénatomjának BN-egységgel való helyettesítése megszünteti az előbbi D_{5h} szimmetriáját, számos új izomérialehetőség áll elő: az azaborolinil gyűrűk „elülső" és „hátsó" oldala különbözővé válik, szendvicskomplexekben koordinálódhatnak ugyanazon (keletkező atomsorrend: BN/NB) vagy ellentétes (BN/BN) oldalukkal. Ezen túlmenően minden egyes forma 5 fedő és 5 köztes állású konformációt alkothat — összesen 20 különböző szerkezet! A félszendvics komplexekben a BN/NB—BN/BN lehetőségek enantiomer párokat hoznak létre, a szendvicskomplexekben ez a lehetőség diasztereomerek kialakulásához vezet.

Néhány évvel ezelőtt szerzőnek lehetősége volt a Magyar Tudományos Akadémia egyik munkabizottsága előtt beszámolni bórtartalmú heterociklusok koordinációs viselkedéséről [1]. A jelen tanulmányban az azóta elért eredményeket tekintjük át.

* Az MTA Veszprémi Akadémiai Bizottságban 1984. jún. 6-án elhangzott előadás.

Preparatív eredmények

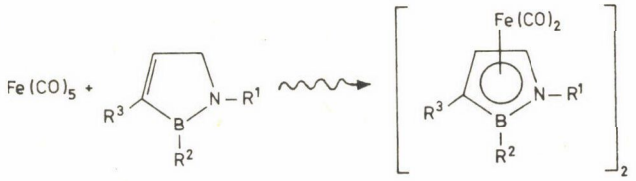
Az 1,2-azaborolinil-komplexek előállítására eddig három lehetőséget munkáltak ki.

a) Fémkomplexek reakciója semleges 1,2-azaborolinokkal.

b) Elpárologtatott fématomok reakciója semleges 1,2-azaborolinokkal („fématom-szintézis").

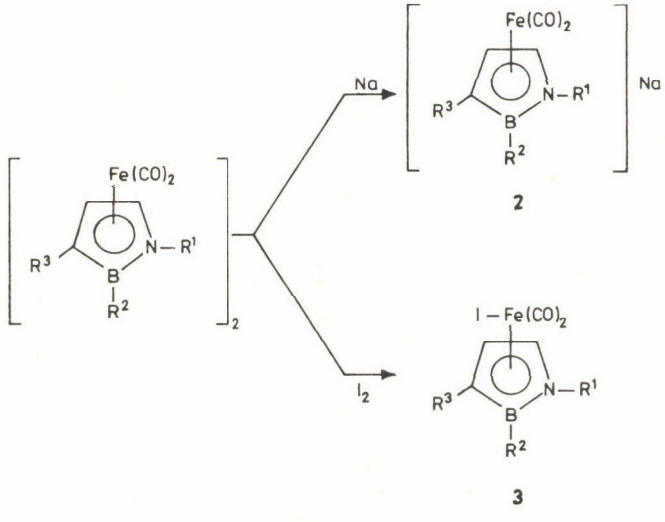
c) Lítium 1,2-azaborolinil sók reakciója átmenetifém sókkal.

Az a) lehetőség felhasználásával állítottuk elő az első 1,2-azaborolinil komplexeket [2—4]:



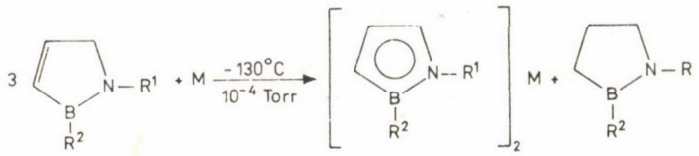
1

Az (1) vegyület származékai cisz-transz izomériára képesek. Hasonlóan az izoelektronos $[CpFe(CO)_2]_2$ komplexhez a Fe—Fe kötés mind reduktív (pl. fém Na-mal), mind oxidatív (pl. I_2-dal) módon hasítható:



A (2) és (3) vegyületek sokoldalúan felhasználhatók kiindulási anyagok további származékainak előállításához.

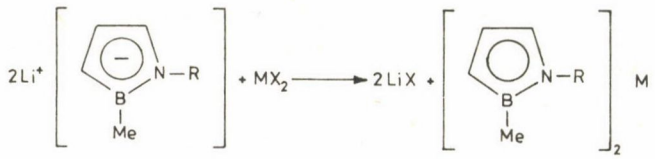
A b) módszerrel sikerült előállítanunk az első azaborolinil szendvics komplexeket [5, 6]:



(M = V, Fe, Co) 4

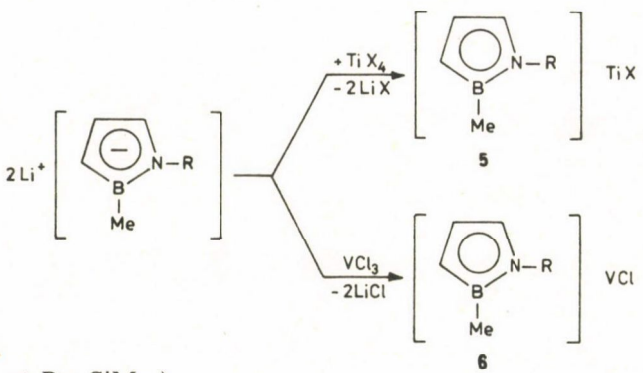
E szintézisnél a semleges 1,2-azaborolinnak a megfelelő anionná történő redukciójakor felszabaduló hidrogén a bemért ligandum 1/3 részét 1,2-azaborolinné hidrogénezi.

Az 1,2-azaborolinil szendvics és félszendvics komplexek előállításának legsokoldalúbb lehetősége azonban a c) módszer. Az 1,2-azaborolinil lítiumsók a legkülönbözőbb átmenetifém-halogenidekkel reagálnak, amikor is szendvics komplexek képződnek [6—10]:



4

(M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Os; X = Cl, Br; R = Me, t-Bu, $SiMe_3$ stb.)

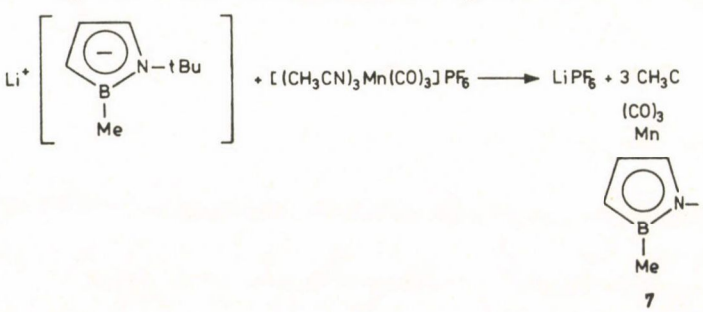


5

6

(X = Cl, Br; R = t-Bu, $SiMe_3$)

Félszendvics komplexeket a következő reakcióval nyerhetünk:



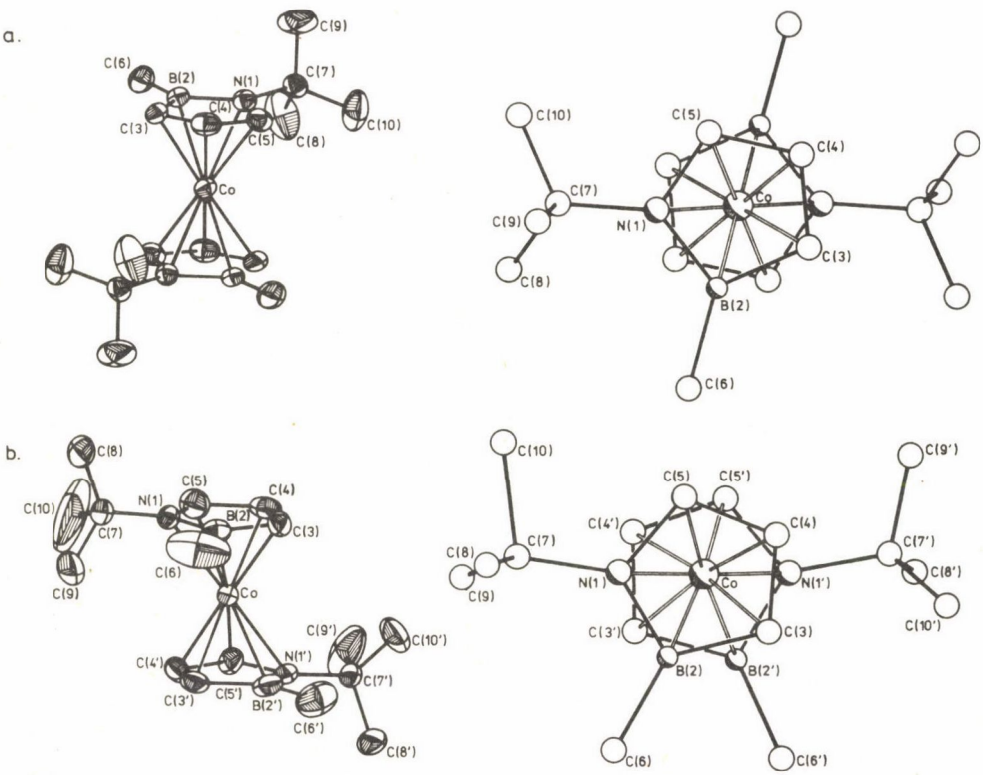
7

Valamennyi azaborolinil komplex illékony, inert oldószerekben jól oldódó anyag. Általában nagymértékben levegőérzékenyek.

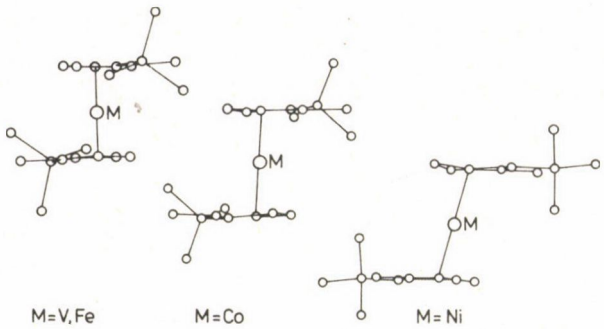
Szerkezeti és kötésviszonyok

A komplexált gyűrűk „aromaticitásának" a bevezetésben felvázolt kérdésköre kísérletileg röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározások és mágneses magrezonancia spektrumok alapján tanulmányozható.

A (4)—(6) komplexek, mint ez sejthető volt, két izomer formában léteznek, melyek a gyűrűk elrendeződésében különböznek a BN/NB és a BN/BN izomerek 1 : 1 arányban keletkeznek és óvatos frakcionált szublimációval vagy oszlopkromatográfiásan elválaszthatók. Mindkét izomer, valamennyi vizsgált esetben, szilárd állapotban a fedő, ill. köztes állású gyűrűgeometria szempontjából csak egy konformer kialakulását mutatják. Nem mutatkozik azonban semmiféle rendszeresség abban, hogy mikor melyik konformer képződése kedvezményezett. Az említett, 20 elméletileg lehetséges konformer/izomer közül csak 2 kialakulását észleltük az 1. ábrán példaként



1. ábra. A bisz[1-terc.-butil-2-metil-η^5-(1,2-azaborolinil)]kobalt (a) BN/BN és (b) BN/NB izomerjének oldal- és felülnézete. (A Zeitschrift für Naturforschung engedélyével)



2. ábra. Különböző fémek bisz (1,2-azaborolinil) fém szendvics komplexeinek oldalnézete

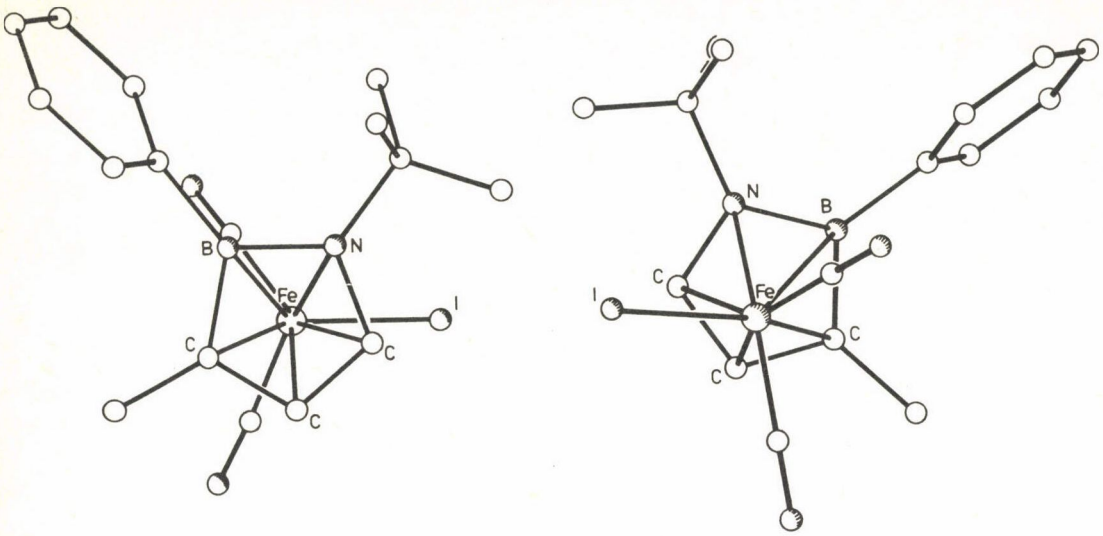
bemutatjuk a bisz[1-terc.-butil-2-metil-η^5-(1,2-azaborolinil)]kobalt két izomerjének oldal- és felülnézeti képét[12]. Mindkét izomer köztes állású gyűrűelrendeződést mutat. Ezzel szemben a (4) M = Fe, R = $SiMe_3$ származék BN/BN izomerje köztes állású, míg a BN/NB izomer fedő állású gyűrűkonformériát mutat [6].

E komplexek egyik további érdekes szerkezeti vonása az, hogy a fématomok, elektronkonfigurációjuktól függően hajlamosak a gyűrű középpontjától való eltávolodásra. A vanádiumtól a nikkel felé „haladva" az η^5-azaborolinil ligandumok fokozatosan η^3-koordinációjúvá válnak. Ez az átmenet jól látható a 2. ábrán bemutatott „oldalnézetben" felvázolt szerkezetekből. Ez a szerkezeti tendencia arra vezethető vissza, hogy az elektronokban gazdagabb fémek (Co, Ni) igyekeznek „kitérni" a 6π-ligandum felől érkező töltésátmenet elől. A metallocénekkel ellentétben ez a heteroaromás azaborolinil-gyűrűknél nyilván sokkal könnyebbé válik.

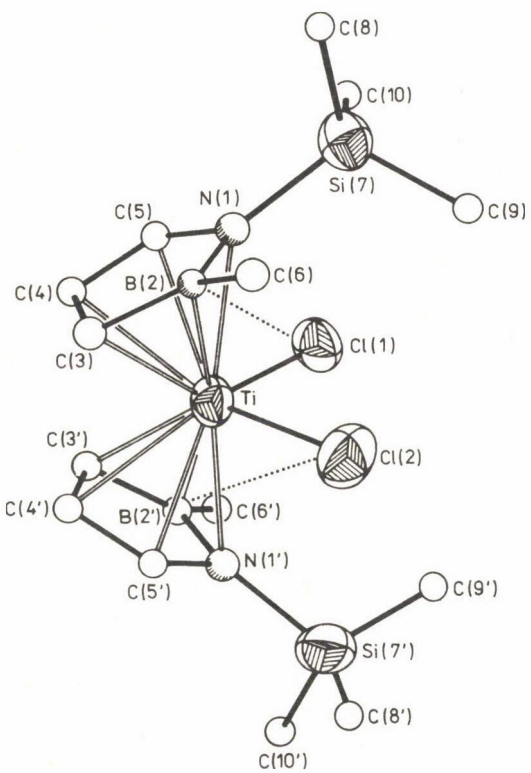
Mint említettük, a gyűrű-oldalak nem azonos volta a félszendvics komplexeknél enantiomer párok kialakulásához vezet, ezek a szokványos (nem kiroptikai) spektroszkópiai módszerekkel nem különböztethetők meg. A 3. ábrán bemutatjuk a (3) típusú komplexek egyik képviselőjének két enantiomerjét. Valamennyi vizsgált esetben az azaborolinil-gyűrű lényegében planáris. Általában az M—B, M—N és M—C távolságok a kovalens kötéstávolságnak felelnek meg. Ezalól kivétel a Ni és bizonyos mértékig a Co, melyeknél a fémnek a gyűrű közepétől való eltolódása figyelhető meg. A nikkel komplexekben a B és N atomok már nincsenek kölcsönhatásban a fématommal.

A bóratomok és az átmenetifém között kialakuló kötés jól észlelhető a ^{11}B—NMR spektrumokban. A komplexekben erős a fém ligandum viszontkoordináció, ami nagymértékben megnöveli a bóratomon az elektronsűrűséget. Ennek az a következménye, hogy a koordinált gyűrű ^{11}B—NMR jele nagyobb térerők felé mozdul el, a szabad ligandumához képest. Ha a bór nem kapcsolódna be a koordinációs kölcsönhatásba, a ^{11}B—NMR jelnek éppen alacsonyabb térerők irányába kellene eltolódni a gyűrű többi atomjának koordinációja következtében.

Ez észlelhető elektronokban szegényebb átmenetifémek, pl. a titán és a vanádium esetében. Az (5) és (6) komplexekben a kiindulási Li sóhoz képest a ^{11}B—NMR jel kismértékben (29-ről 31 ppm-re) alacsonyabb térerők felé tolódik el. Ez a



3. ábra. Az [1-terc.-butil-3-metil-2-fenil-η^5-(1,2-azaborolinil)]vas-dikarbonil-jodid két enantiomerje



4. ábra. A bisz[2-metil-1-(trimetil-szilil)-η^5-(1,2-azaborolinil)]titán-diklorid molekulaszerkezete. A B—Cl kölcsönhatásokat szaggatott vonallal tüntettük fel

jelenség még kifejezettebben érvényesülne, ha nem alakulna ki erős bór—klór kölcsönhatás, ami a bór elektronhiányát nagymértékben csökkenti. A B—Cl kölcsönhatást a röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatok eredményei is jól tükrözik: erre mutatunk be példát a 4. ábrán.

A ^{11}B—NMR spektroszkópia által szolgáltatott eredményeket jól kiegészítik és alátámasztják mind az ^{1}H— és ^{13}C—NMR, mind a röntgendiffrakciós adatok.

A koordinált gyűrűkben észlelhető kötéstávolságok a π-elektronok nagymértékben egyenletes delokalizációjáról tanúskodnak. Arra a kérdésre, hogy az azaborolinil gyűrű aromás jellegét a koordináció megerősíti-e — egyértelműen igenlő választ adhatunk abban az értelemben, hogy a koordináció elősegíti az egyenletes töltéseloszlást. A ciklopentadienil analógokhoz képest fontos különbségeket észlelünk. Ezek elsősorban a koordinált gyűrűk kémiai viselkedésében jelentkeznek. Bár a koordinált azaborolinil gyűrűk kémiai viselkedésének vizsgálata még csak a kezdeti lépéseknél tart, a különbségek már most nyilvánvalók.

Összefoglalás

Szerző összefoglalja az 1,2-azaborolinil ligandum szendvics és félszendvics típusú átmenetifém komplexeinek előállítására kidolgozott módszereket. Röntgendiffrakciós és spektroszkópiai vizsgálatok arra mutatnak, hogy a heteroaromás ligandum általában η^5-koordinációjú. A Ni-komplexekre e ligandum η^3-típusú koordinációja jellemző. A szerző áttekinti a szerkezetek jellemző, általános vonásait.

Summary

The synthetic efforts for obtaining sandwich and half-sandwich type 1,2-azaborolinyl transition metal complexes are reviewed. The X-ray diffraction and spectroscopic results show that in these complexes the heteroaromatic ligand is generally η^5-coordinated. η^3-coordination is characteristic for Ni. General structural tendencies are discussed.

IRODALOM

1. G. Schmid, Kémiai Közlemények, *53*, 11 (1980)
2. J. Schulze, R. Boese, G. Schmid, Chem. Ber., *113*, 2348 (1980)
3. J. Schulze, G. Schmid, J. Organomet. Chem., *193*, 83 (1980)
4. J. Schulze, R. Boese, G. Schmid, Chem. Ber., *114*, 1297 (1981)
5. S. Amirkhalili, U. Höhner, G. Schmid, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., *21*, 68 (1982) Angew. Chem. Suppl., 1982, 50
6. G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann, R. Boese, Chem., Ber., *115*, 3830 (1982)
7. G. Schmid, R. Boese, U. Höhner, D. Kampmann, G. Schmid, P. Rademacher, Chem. Ber., *115*, 732 (1982)
8. G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, D. Zaika, R. Boese, Chem. Ber., *116*, 951 (1983)
9. G. Schmid, D. Kampmann, U. Höhner, D. Blaser, R. Boese, Chem. Ber., *117*, 1052 (1984)
10. G. Schmid, O. Boltsch, D. Blaser, R. Boese, Z. Naturforsch., sajtó alatt
11. G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, F. Schmidt, D. Blaser, R. Boese, Chem. Ber., *117*, 672 (1984)
12. G. Schmid, R. Boese, Z.Naturforsch., *38b*, 485 (1983)

Fordította:
Pályi Gyula

HUMÁNBIOLÓGIAI ANYAGOK NYOMELEMKUTATÁSÁNAK KÉRDÉSEI*

NAGY ZOLTÁN

(DOTE Központi Kutató Laboratórium, Debrecen, Pf. 3. H-4012)

Érkezett: 1984. március 2-án

A modern műszeres elemző készülékekkel elért hatékony analitikai módszerek rohamos fejlődése folytán a nyomelemkutatás humánbiológiai vonatkozásban is reneszánszát éli.

Ez annak a felismerésnek is köszönhető, hogy századunkban a környezeti szennyeződés, az iparosítás, a motorizáció, a modern mezőgazdaság és termékeit feldolgozó technológia fejlődése következtében földünkön az ásványi anyag korábbi egyensúlya megbomlott, és így a nyomelemek újraelosztásának folyamata is nagyon felgyorsult. A föld, az ipari levegő és a vizek szennyeződése megváltoztatja a táplálékláncnyomelem eloszlását. Az újraelosztás két irányban; a koncentrációgradiens mentén és ennek ellenében megy végbe. A kibányászott nyersanyagból, ércekből, a tiszta elemek, vegyületek millió tonnáit állítják elő a szükségletek céljaira, de végül tetemes részük hulladékba, majd a szennyvizekbe kerülve károsítja a termőtalajt és vizeinket is. A föld termő rétegén végbemenő ciklikus termelési tevékenység folytán a talaj egyes nyomelemekben elszegényedik, mert a termelt kultúrák által felszívódott elemeket nem vagy csak részben pótolják. E kétirányú folyamat kihat a táplálási lánc egészére és természetesen ennek a legvégén álló emberre, tehát biológiai életfolyamatainkra is.

Fel kell tételezni ui., hogy ezen ásványi anyagok közvetve vagy közvetlenül hatást gyakorolnak a szív és egyéb szervek sejtjeire, a véredényrendszer falára vagy más olyan szabályozó centrumokra, amelyek a cardiovascularis funkciókkal függenek össze. Ennek következménye a szervezet részéről egy kényszer adaptáció, végül bizonyos biológiai funkciók megváltozása.

A nyomelemkutatást az is jelentősen ösztönzi, hogy egyre inkább megismerjük azokat a betegségeket, kórképeket, amelyek egyes mikrotápelemek hiányával vagy többletbevitelével függenek össze [1]. Ezekből látható összeállítás a 1. és 2. táblázatban. Ezzel kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a feltüntetett betegségek és a nyomelem koncentráció változás közötti összefüggés igen komplex, áttételes és legtöbbször részleteiben sem ismeretes, de mégis egy bizonyos nyomelem állapot a betegség kóroktanában szerepet játszhat vagy prognosztikus értékkel bírhat [2].

* A GTE, MKE, OMBKE közös Színképelemző Szakbizottsága és az MTA Spektrokémiai Munkabizottsága „Környezetvédelmi Analitika" debreceni ankétján 1983. június 6-án a DAB Székházában elhangzott előadás.

1. táblázat

Bizonyos klinikai állapotokban mely elemek hiánya mutatható ki?

Alkoholizmus	Zn, (Mn)
Anémia	Fe*
Angolkór	Ca, P
Bőrbetegségek	Zn
Cukorbaj és érelmeszesedés	Cr, (Zn)
Fehérje-kalória alultápláltság	Cr, Cu, Fe, Mn, Zn
Fogszuvasodás	F, (Sr), Mo?
Golyva	I*
Idegbetegségek	Cu
Intravénás táplálás (huzamosan)	Cu, Mn, Zn
Lassú sebgyógyulás	Zn*
Szenilis oszteoporozis	Sr
Szexuális fejletlenség	Zn
Törpenövés	Zn
Veseelégtelenség	Zn

* az elem-hiány oki tényezőnek tekinthető

2. táblázat

Klinikai kórképek, ahol az elemtartalom növekedése tapasztalható

Anémia, enkefalitisz, fiatalkori szellemi fogyatékosság	Pb
Májzsugor (felnőtt és fiatalkori)	Cu, Ag
Hemokromatózis (ismeretlen eredetű)	Fe, Pb
Itai-itai kór (Cd-betegség)	Cd
Kollagén betegségek (reumás sokízületi gyull.)	Cu
Magas vérnyomás	Cd (vese)
Szívinfarktus	Cu, Mn, Ni (másodl. a vérben)
Terhességi toxémia	Cd
Vasanyagcsere-zavar (táplálkozás)	Fe, Pb
Wilson-kór	Cu (máj, agy, vizelet)

A nyomelemek rendkívüli jelentőségét ma már a sejtkomplexum biokémiai és élettani folyamatainak minden szintjén felismerték. Ámbár több mint 60—70 elemet mutattak ki a baktériumokban, gombákban, magasabb rendű növényi és állati szervezetben [3], mégis, csak kevés elemet tanulmányoztak alaposan, pedig közülük legkevesebb 40 bioaktivitással rendelkezik. Ezen elemek molekuláris-biológiai szintű

3. táblázat

Nyomelem: (Trace element, spurenelement)

fémnyom, nyomfém, fém(es)-szennyező,
bio(aktív) elem, létfontos(ságú) elem,
táplál(koz)ási mikroelem, mikro(táp)elem,
oligoelem, anorganikus vitamin
A modern analitikai kémia szerint;
Nyomelem; $\leq 0{,}0001\%$ vagy
$\leq 10^{-6}$ tömegarány ≤ 1 ppm
az összes mátrixra
Ultra-nyomelem: $\leq 0{,}0000001\%$ vagy
$\leq 10^{-9}$ tömegarány ≤ 1 ppb
az összes mátrixra

hatásának alapos ismerete napjainkban korántsem teljes, de a jövő — különböző határterületi tudományokat is átfogó — nyomelemkutatása ad majd feleletet e kérdésekre. Ezek közül csak néhánnyal foglalkozom jelenleg. Előbb azonban röviden vázolom ismereteinket az emberi szervezetben rendszeresen előforduló bio-, ill. nyomelemekről. A szakirodalomban található „nyomelem" elnevezés igen tarka, ezért a 3. táblázat a nyomelemek több szakterületen is használatos szinonimáit tünteti fel.

A 4. táblázatban az emberi szervezetben előforduló kémiai elemek osztályozását láthatjuk [4].

Az 5. táblázat az átlagos súlyú emberi test ásványi részének (hamujának) elemtartalmát tünteti fel.

Bár a szervezet hamutartalmának 99%-át teszik ki a főelemek, az a maradék 1%, amelyet sok más elem együttesen alkot, ugyanolyan jelentős, de funkcióit tekintve még kevéssé ismert. Ezek a test súlyának kb. 0,05—0,1%-át teszik ki, s tekintsük most — humánbiológiai vonatkozásban — ezt az értéket a nyomelemek felső koncentráció-határának [5].

A nyomelemkutatás egyik fontos kérdése az elemek létfontosságának kritériuma. A kérdés így tehető fel:

Mely elemek létfontosságúak az élet számára?

Azt mondhatjuk, a legszigorúbb elvi megszorítások mellett, hogy egy elem akkor esszenciális, ha jelenléte nélkül élet nem lehetséges.

Ez a régebbi definíció logikus és elméletileg érvényes is, de a gyakorlati célokra túl szigorú. Az analitika jelenlegi fejlettségi szintje mellett ui. nem jelenthető ki kategorikusan, hogy ez vagy az az elem egyáltalán nincs jelen a vizsgált rendszerben.

4. táblázat

Az emberi és állati szervezetben előforduló bioaktív elemek osztályozása (1981)

KÉMIAI ELEMEK AZ EMBERI TESTBEN

FŐELEMEK 99,9%		NYOMELEMEK 0,1%	
Esszenciális	Esszenciális*	Esetleg esszenciális	Nem esszenciális**
C O H N S P Na K Ca Cl	Mg Fe (17. sz.) I (1850) Cu (1928) Mn (1931) Zn (1934) Co (1935) Mo (1953) Se (1957) Cr (1959) — Sn (1970) V (1971) F (1972) Si (1972) Ni (1973)	As B Ba Br Li Sr Rb	Cd Hg Pb Ag Be Sb

* zárójelben: az esszencialitás felfedezésének éve

** környezeti kölcsönhatás folytán bejutó nyomelemek

5. táblázat

Az általános súlyú (70 kg) emberi test elemtartalma

	Víz	50,6 kg
Fő elemek:	C+O+H+N	17 kg
	Ca	1200 g
	P	600 g
	K	200 g
	S	170 g
	Cl	110 g
	Na	80 g
Nyomelemek:	Mg	20 g
	Si Fe Rb F Zn	1 – 10 g
	Zr Sr Br Cu	0,1 – 1 g
	Pb Cd B Al Ba V As Sn Se Mn I Ni	0,01 – 0,1 g
	Mo Ti Sb Li Cr Co Cs	0,001 – 0,01 g
	Ag Au Bi + a többi	0,001 g

Gondoljunk csak arra, hogy pl. az átmeneti elemek I. szériájából bármelyik 1 ppb koncentráció-szinten is 10^{13} atomot reprezentál grammonként.

Az esszencialitás kritériumait többen is tárgyalták [6—8] az orvosi irodalomban. Ezek közül kettőt mutat be a 6. és 7. táblázat. A test funkcióiban egy adott elem létfontosságát meg lehet állapítani a felszívódás helyének, ill. a fém transzportjának követésével pl. egy kísérleti állatban (izotópos vizsgálatokkal), hasonlóan, mint a toxikológiai vizsgálatoknál. Egy másik fontos kérdés, hogy a kutatók jelenleg nem fordítanak kellő figyelmet a fém oxidációs és koordinációs állapotának meghatározására, pedig ennek ismerete igen fontos volna a fém általános toxicitásának megítélése szempontjából [9]. Az emberi szervezetben nagyon eltérő az egyes bioelemek koncentrációja. Eredményes kutatásukra ezért csak olyan érzékeny, általában műszeres elemző eljárások alkalmasak, amelyek lehetővé teszik kis mintamennyiségekből (0,1—1,0 mg) igen kis koncentrációk (10^{-6}—10^{-9}) meghatározását. Az ilyen analitikai feladat általában kettős jellegű; nyom- és egyben mikroelemzés is, és így ez fokozott követelményeket támaszt az elemzővel szemben. A jövő nyomelemzési trendje azonban még ennél is kisebb kimutatási határokat kíván.

A 8. táblázatban látható az egyes elemek dúsulása az emberi szervekben [10].

Az a szerv szerepel első helyen, ahol legnagyobb a zárójelben megadott koncentráció, ez azonban nem szükségszerűen utal ott a fém funkciójának fontosságára! Pl. az alumínium, a titán és a vanádium a tüdőben dúsul, a szilícium a bőrben, de

6. táblázat

Az esszencialitás kritériumai

A táplálásilag létfontosságú elem
- ○ közvetlenül befolyásolja a szervezet működését és szükséges annak metabolizmusához
- ○ nem helyettesíthető más elemmel
- ○ hiányában az élőszervezet nem működik megfelelően és várható élettartama megrövidül

7. táblázat

*Az esszencialitás kritébiumai Schroeder szerint**

Az az elem, amely
- ○ geo-biokémiailag elterjedt (földkéreg-tengervízben, növény- és állatvilágban)
- ○ kémiai természetét illetően élettani funkcióra alkalmas vagy azzal összeférhető biológiai aktivitással rendelkezik
- ○ atomszáma olyan határok közé esik, ami esszenciális az élet és egészség számára (Z = 1 H – 53 I)
- ○ a placentáris és emlőgátakon áthatol, tehát a neonatális korban az újszülött számára elégséges mennyiséget biztosít. (Jelen van a tejben és újszülöttben)
- ○ egy életen át konstans mennyiséget mutat a szövetekben, vagy csökken a korral (a hiányállapot jeléül)
- ○ orális dózisa nem mérgező (a földkéregben szereplő vegyértéke formájában)
- ○ homeosztatikus (koncentráció szabályozott) mechanizmusnak alávetett

* SCHROEDER: J. Chron. Dis. *19*. 548 (1966)

8. táblázat

Nyomelemek dúsulása normál emberi szervekben μg/g hamu

Al	tüdő (3214) ≫ bőr ≥ aorta
As	máj (10) ≥ bőr
Ba	csont (30) > bőr?
Br	aorta (940) > prostata ≥ pajzsmirigy
Cd	vese (2760) ≫ máj
Co	csont (40) > szív ≥ izom
Cr	csont (40) ≥ bőr ≥ tüdő
Cu	máj (880) > agy > vese > szív
F	aorta (2000) > csont ≥ fog > pajzsmirigy
Fe	lép (27530) ≥ tüdő > máj ≫ vese
Hg	vese (127) ≫ aorta
I	pajzsmirigy (42200)
Mn	máj (120) > hasnyálmirigy
Mo	csont (103) > máj
Ni	csont (110) > bőr
Pb	aorta (130) ≥ máj > csont, fog (dúsul a korral)
Rb	máj (700) ≥ aorta ≥ pajzsmirigy
Si	bőr (28400) ≫ aorta ≥ izom ≥ szív ≥ agy
Sn	prostata (14) ≥ vese
Sr	csont (130) ≫ aorta
Th	csont (0,02)
Ti	tüdő (450) ≫ bőr
U	csont (0,01)
V	tüdő (8)
Zn	prostata (10400) ≫ máj ≥ vese ≥ izom > aorta
Zr	aorta? (680) > szív?

9. táblázat

A nyomelemek ligandjai természetes kelátor molekulák az emlősöknél

- *fehérjék:*
  fém-aktiválta és metalloenzimek
- *aminosavak:*
  hisztidin, cisztin, szerin (N, OH, S)
- *nukleinsavak:*
  nukleoproteidek és származékai
- *vitaminok:*
  kobalaminok, pteridinek, riboflavin
- *hormonok:*
  hisztaminok, kortizonok, tiroxin
- *oxisavak:*
  citromsav és a KREBS ciklus többi oxisavjai
- *porfirinek:*
  hemoglobin, hemocianin, kataláz, citokróm-C-oxidáz
- *poliaminok:*
  spermidin, spermin, katekolaminok, adrenalin, noradrenalin, DOPA és analógjai
- *konjugált diketonok:*
  aszkorbinsav, acetoacetátok

funkciójuk ott elhanyagolható. Feltűnő a pajzsmirigy a rendkívül nagy jódtartalmával, ahol viszont a jód igen fontos anyagcsere-szabályozó funkciót tölt be. A cink koncentrációja pedig a reproduktív szervekben igen nagy és ott a sejtek osztódásakor jelentős szerephez jut. A kadmium a vesében halmozódik fel, az ólom az aortában, a csontokban és a fogakban.

Az élettani folyamatok nagy részében a szerves nagymolekulák funkcióihoz valamilyen fém vagy félfém (metalloid) szükséges.

A 9. táblázatban felsorolt anyagok természetes biokémiai komplex-képzők, ill. kelátorok, amelyek az egyszerű szervetlen ionok számára ligandumként szerepelnek, ezeket különböző kötéserősségű komplexként vagy kelátként koordinatív kötéssel kötik meg [11, 12].

Az egyes mikrotápelemek főbb biokémiai funkcióit egyedileg nem részletezhetem, ezért most erről a 10. táblázat nyújt egy összesítést. Látható, hogy a legtöbb biokémiai csoport-transzfer, redoxi vagy hidrolitikus katalizáló enzimreakcióhoz valamilyen fém (Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Zn) szükséges.

Más fehérjerendszereknek viszont az a feladatuk, hogy a fémet az enzimrendszerek aktív helyéhez transzportálják, a fém megőrzéséről vagy kiürítéséről gondoskodjanak.

A nyomelemkutatás alapvető kérdései két kategóriába sorolhatók. Az egyik irányzat azokkal az elemekkel foglalkozik, amelyeknek a biológiai hatása még nem ismert. A másik pedig azokkal a létfontosságú mikrotápelemekkel, amelyeknek biológiai hatása már ismert. Ez utóbbiaknál a hatás helyét és módját kutatják, meghatározzák a különféle biológiai rendszerek, ill. a populációk mikrotápelem-szükségletét. Vizsgálják az anyagcserét és ennek változását a különféle táplálási és hormonális tényezők hatására. Emberi viszonylatban a fő cél: a táplálási szükséglet, a

10. táblázat

A fémkelátok főbb funkciói az állat- és növényvilágban

- Transzport és ionkoncentráció szabályozása:
  klorofill (Mg, Cu), hemoglobin (Fe), hemocianin (Cu), transzferrin (Fe), sziderofillin (Fe), nikkeloplazmin (Ni) ...
- Energia transzfer:
  elektrontranszport (citokróm rendszer)
- Esszenciális fém megőrzése, megkötése:
  Fe — ferritin
  Cu — coeruloplazmin
  Ca — calsequestrin, calmodulin, troponin
- Sztereokémiai átrendeződés:
  enzimek aktiválása v. gátlása az aktív centrumok kibontakoztatása v. elfedése által
- Makromolekulák képződése polimerizációval:
  (biomineralizáció)
- A keláló molekula lipid oldhatóságának növelése:
  egy aktív metabolit kelálás által megkönnyítheti a fémion membrántranszportját a sejtbe
- A „toxikus fémek" kiválasztása, detoxikálása:
  [pl. Cd-adagolásra a detoxikáló fehérje (metallotionein) szintézise indukálódik a májban]
- A „toxikus fémek" helyettesíthetik az esszenciálisokat:
  ezáltal a fenti funkciók gátlódnak (pl. a vesében a Cd a Zn-et!)

különböző hiányállapotok feltárása és bizonyos kóros állapotokkal való összefüggésük megállapítása.

A kutatás végső célja, hogy az adott populáció számára meghatározzuk, illetőleg biztosítsuk a mikrotápelemek felvételi optimumát, ill. hogy megakadályozzuk a többi nem létfontosságú vagy toxikus elem többletfelvételét [6].

Korábban úgy gondoltuk, hogy ez a cél akkor érhető el, ha az átlagosan fogyasztott táplálék kellő mennyiségben tartalmazza a szükséges mikrotápelemeket. Ez a feltétel helyes, de a gyakorlatban nem teljesül, mivel ismereteink az összes szükséges mikrotápelemről ma még hiányosak.

Az is bebizonyosodott az orvostudományban, hogy a nyomelemhiányos táplálkozás következtében előálló ún. marginális deficienciás állapot több, jól felismerhető kórkép, szindróma formájában jelentkezik. Ezek a föld azon országaiban jelentenek komoly népegészségügyi problémát, ahol általános protein-kalória alultápláltság van [2]. A kutatók már a korábban ismert vas- és jódhiány mellett a réz, króm, fluor és a cink vonatkozásában is rámutattak az embereknél is előforduló táplálási hiányállapotok nemkívánatos egészségügyi hatásaira [4, 13].

Ugyanilyen káros hatásokat eredményezhet a környezetszennyeződés következtében előálló kadmium-, higany- és ólom-túlexpozíció. Pl. az 1968-as adatok szerint az USA kéményei évenként kb. 1 millió kg kadmiumot „füstöltek" a levegőbe. Ezen elemek rövid és hosszú távú hatásainak felmérése kell hogy képezze a széles körű nyomelemkutatások alapját.

Tekintsük át ezután a nyomelemkutatás további néhány problémáját más-más tudományterületen. Ezeket láthatjuk a 11., 12., 13. és 14. táblázatokon.

Hiányállapot kialakulhat klinikai prediszponáló tényezők hatására is. Így pl. bizonyos klinikai állapotok számos nyomelem hiányát eredményezhetik. Ilyenek a rossz felszívódás, a jelentős proteinuria vagy a kiterjedt égés, a krónikus haemodialízis (művesekezeléskor) vagy a huzamos ideig tartó intravénás táplálás.

A cinkhiánynál pl. egyedüli klinikai jel, az étvágy, íz- és szagérzet vesztése, sebészeti műtétek után pedig a lassú sebgyógyulás utal erre [2].

A kadmium helyettesítheti a cinket pl. a vesében, ezáltal ott lokális cinkhiányt okoz, mert a kötőfehérjéhez irreverzibilisen kapcsolódik, így koncentrációja a vesében a korral növekszik, és az egyes népcsoportok koncentráció-átlaga között földrajzi különbségek is vannak.

11. táblázat

A nyomelemkutatás jelen problémái O. Táplálkozástudomány

- ○ Mekkora a nyomelemszükséglet?
- ○ Hogyan realizálható ez a táplálkozásban?
  - — élelmi anyagok nyomelemtartalma és annak
  - — hasznosulási foka a szervezetben
  - — optimális szükséglet megállapítása
  - — táplálkozási határértékek megállapítása
  - — hiányos táplálkozás kiegészítése nyomelempreparátumokkal
  - — a mikrotápelemek összefüggései a szív, érrendszeri és rákos megbetegedésekkel

12. táblázat

A nyomelemkutatás jelen problémái I.
Környezetszennyeződés

Ipari, mezőgazdasági, civilizációs tevékenység = →nyomelem-újraelosztás→geo-biokémiai problémák →szennyező hatás a bioszférában:→
Toxikus anyagok felhalmozódása a táplálékláncban!
(Itai-itai-, Minamata-kór, krónikus expozíciók (Pb))

○ A környezeti, táplálkozási nyomelemegyensúly-változások rövid és hosszú távú hatásainak felmérése az élőszervezetekben
(emberi vonatkozásban: a korral csökken pl. a Si és Cr konc., de felhalmozódik pl.: Cd, Hg, Pb!)
○ A fölös v. hiányos mértékű nyomelembevitel, a felvétel biztonsági határainak megállapítása talaj-, víz-, levegő-, élelmi anyagokban és élőszervezetekben
○ A „toxikus fémekre" ipar- és munkaegészségügyi ellenőrzések, szűrések
(a köv. fontossági sorrendben: Pb, Hg, Cd, As, V, Sb, Cu)

Cél: a szennyező források felderítése
a környezeti egyensúly fenntartása
az élet minőségének megjavítása

13. táblázat

A nyomelemkutatás jelen problémái II.
Orvosi-biológiai vonatkozások

A nyomelem
— beviteli, táplálási igény-optimumok meghatározása
— hiány és túltápláltsági határértékek kimutatása
— táplálási antagonizmusok, kölcsönhatások, kiegyensúlyozatlanságok felderítése, ezek következményeinek felmérése
— forgalomvizsgálatok a perinatális korban és a későbbi fejlődés folyamán
— szervezeti felszívódásának, transzportjának, eloszlásának, dúsulásának, mobilizálásának, kiválasztásának és homeosztatikus szabályozásának tanulmányozása (létfontos és nem létfontos elemek eloszlási típusai)
— hatások tanulmányozása biomineralizációs folyamatokban (porc, csont, epe-, vesekövek képz.)
— funkció helyének megállapítása szöveti, sejt, ultrastruktúrás és molekuláris biológiai szinten

Cél: a hatásmódok megismerése, a patho-biokémiai összefüggések, oki kapcsolatok felderítése!

14. táblázat

A nyomelemkutatás jelen problémái III.
Klinikai kémiai vonatkozások

○ meghatározott kórképekkel társuló hiányállapotok, kóros elváltozások, krónikus betegségek nyomelem-aspektusai (Cr, Cu, Fe, I, Zn hiánya, Wilson-kór, Menkes-syndroma)
○ betegségek következtében fellépő másodlagos konc. változások
○ differenciál-diagnosztikailag értékesíthető nyomelem-információk szerzése
○ normál értékek pontosabb megállapítása (Humán szövet-, ill. testnedvekre)
○ fémtartalmú gyógyszeres terápia során koncentr. ellenőrzése (a testfolyadékokban, Al, Au (Ag), Bi, Hg, Li, Pt, Rh, Zn, Pb eltávolítása komplexálással)
○ fémes mérgezések bizonyítása

A megváltozott nyomelemkoncentráció oka vagy következménye lehet egy betegségnek!

A kadmium csökkenti a növekedést, a fehérjeszintézist, a zsíremésztést, hipertóniát okoz, szív és érrendszeri problémákat vált ki. Ezt két adat támasztja alá: 1.) a magasvérnyomásúaknál magasabb a vese kadmiumkoncentrációja, mint a normálisokénál, 2.) állatkísérletekben igazolták, hogy alacsony koncentrációjú (1—5 ppm) kadmiumtartalmú víz itatásával hosszú távon reprodukálhatóan magas vérnyomás áll elő [14—16]. Ismeretes, hogy a vas- és rézhiány gyermekkorban vérszegénységet okoz.

Egy másik hiánybetegség az ún. Menkes-féle göndör haj szindróma [17]. Ez egy progresszív agybetegség csecsemőkorban, amely X-kromoszómához kötött és recesszíve öröklődő rézfelszívódási zavar. Jellemzi az agyvelőgyulladásra való hajlam, göndörödő, acélos szövetszerkezetű, finom esztergaforgácshoz hasonlatos, színtelen haj, a centrális idegrendszer, a szövetek és az artériák nagymértékű fejlődési zavara, korai lethalitással.

Réztöbblet fordul elő viszont az ún. Wilson-kórban [18], amely egy autoszomális recesszíve öröklődő betegség, és az jellemzi, hogy a szervezet stratégiailag fontos helyein, a májban, az agyban és a vesében sok a lerakódott réz, annyira, hogy ez néha a szem szaruhártyájában is megfigyelhető egy rozsdabarna ún. Kaiser—Fleischer-féle gyűrű formájában. A betegség 6—20 év között fordul elő, de néha még 30—40 év között is. Jellemző rá, hogy a vérszérumnak alacsony a cöruloplazmin- és a rézkoncentrációja, ezzel szemben a vizeletben a rézürítés a normálisnak sokszorosa. Feltételezik, hogy a primer defektus a réz nem kellő epe általi kiürítése. E betegségen úgy segítenek, hogy d-penicillamin terápiával komplexálják a szöveti rezet, amely így, a vese által fokozott kiválasztásra kerül [19, 20].

Azt tapasztaltuk, hogy gyermekkori vesekárosodásnál bizonyos fémek, pl. a cink és a réz szérumkoncentrációja, a vizelettel ürített mennyisége is erősen megváltozhat [21].

A nyomelemzés adatai nemcsak a többlet- vagy hiányállapotot dokumentálják, hanem értékes differenciál-diagnosztikai segítséget is nyújtanak az orvosnak.

Az előbbiekben röviden, de korántsem teljességében vázolt néhány kérdés megválaszolása képezheti alapját annak, hogy jobban megérthessük a nyomelemek szerepét a környezeti és humán biológiai rendszerek kölcsönhatásának vonatkozásában. Ez egyre inkább fontossá válik azért is, hogy felfigyeljünk arra a potenciális veszélyre, amely a nyomelem újraelosztás folytán egészségünkre és jólétünkre leselkedik.

A környezetvédelmi analitika feladata lesz a jövőben az ilyen jellegű veszélyeztetettségünk felmérése, hogy a genetikai, a teratológiai és egyéb egészségügyi károsodásokat megelőzhessük.

Összefoglalás

A szerző vázolja a nyomelemanalitika újjáéledésének környezeti okait humánbiológiai vonatkozásban. A nyomelem újra-elosztásának hatása, a biológiai kényszeradaptáció. Klinikai állapotok, betegségek és a mikrotápelemek többlete, hiánya közötti összefüggések. A nyomelemek osztályozása, a humán szervezet

ásványi anyag összetétele, az elemek esszencialitása, ennek kritériumai. Elemek dúsulása a szervezetben. Az élő szervezet molekulái mint bioligandok (fémkelátorok) és ezek főbb funkciói. A nyomelem kutatás időszerű problémái, környezeti, orvos-biológiai és klinikai kémiai vonatkozásokban. Néhány példa betegségekkel kapcsolatos fémtranszport zavarok bemutatására.

Summary

The environmental causal factors of the renewing of trace analysis have been outlined in the area of human biology. The effect of redistribution of trace elements on the involuntary biological adaptation. Illness and diseases connected with trace element deficiency and excess. Classifying of trace elements, and mineral composition of the human body. The essentiality of trace elements and its criteria. The abundance of elements in the organism. The molecules of organism as bioligands for metals and their main functions. Problems of trace element research at present in connection with the environment, medical-biology and clinical chemistry. Examples for the metal transport disturbances connected with some diseases.

Irodalom

1. SCHROEDER, H. A., NASON, A. P.: Trace Element Analysis in Clinical Chemistry. Clin. Chem. *17*, 461, (1971)
2. PRASAD, A. S.: Trace elements in Human Health and Disease. Vol. I., Zinc and Copper, Acad. Press New York, San Francisco, London 1976. pp: 33, 93, 107, 123, 415. Vol. II. Essential and toxic elements. pp: 15, 91, 419,432, 447
3. BOWEN, H. J. M., Trace element in Biochemistry. Acad. Press London, New York, 1966. pp: 66—91.
4. UNDERWOOD, E. J., Trace elements in Human and Animal Nutrition. 3. Ed. Acad. Press New York, San Francisco, London, 1971., pp: 2
5. EGGER, E., MEISSNER, D., SCHMIDT, L. H., GLATZEL, E.: Die Bedeutung der Spurenelemente in Medizin und Biologie. Z. Pharm. *117*, 680, (1978)
6. MERTZ, W.: Some aspects of nutritional trace element research. Fed. Proc. *29*, 1482, (1970)
7. COTZIAS, C. G.: Proc. 1st Ann. Conf. Trace Substances Environ. Health, 1967. (D. D. Hemphill ed.) p: 5, 1967. Columbia-Missouri.
8. SCHROEDER, H. A.: J. Chron. Dis. *19*, 548, (1966)
9. DULKA, J. I., RISBY, T. H.: Ultratrace metals in some Environmental and biological Systems. Anal. Chem. *48*, 640 A, (1976)
10. IYENGAR, G. V., KOLLMER, W. E., BOWEN, H. J. M.: The elementar composition of Human Tiseues and Body Fluids. A Compilation of Values for Adults., Weinheim—New York, 1978, Verlag Chemie
11. LINDENBAUM, A.: Advances in Exper. Med. and Biol. *40*, 67, (1973)
12. KÖRÖS E.: Bioszervetlen Kémia, Budapest, 1980, pp: 65, Gondolat Kiadó
13. WHO Technical Report Series No: 532.: Trace elements in human nutrition. Report of a WHO Expert. Committee. WHO Geneva, 1973, pp: 9, 15, 21.
14. BURCH, R. E.: Sullivan, J. F.: The medical clinics North America. Vol. *60*, pp: 763, (1976) W. B. Sanders Co., Philadelphia—London—Toronto.
15. PERRY, H. M. JR., ERLANGER, M.: Metal-induced hipertension following chronic feeding of low doses of cadmium and mercury. J. Lab. Clin. Med. *83*, 541, 1974.
16. SCHROEDER, H. A., BUCKMAN, J. B.: Cadmium hypertension: It's reversal in rats by a zinc chelate. Arch. Environ. Health, *14*, 693, 1967.
17. MENKES, J. H., ALTER, M., STEIGLEDER, G. K., WEAKLY, D. R., SUNG, J. H.: A sex linked recessive disorder with retardation of growth, peculiar hair, and focal cerebral and cerebellar degeneration. Pediatrics *29*, 764, (1962)
18. WILSON, S. A. K.: Progressive lenticular degeneration: familiar nervous disease associated with cirrhosis of liver. Brain *34*, 95, (1912)
19. YAMADA, H., YASUNOBU, K., YAMANO, Y., MASON, H. S.: Nature *198*, 1092, (1963)
20. SZABOLCS A.: A szérum, a vizelet és ezek frakciói réz- és cinktartalmának vizsgálata Wilson kórban. Pályamunka. (Témavezető: Nagy Z.) 1983, DOTE KKL
21. JEZERNICHKY J., NAGY Z., JENEY F., BOBÓK I.: Adatok a gyermekkori réz és cink kiválasztáshoz. Gyermekgyógyászat *32*, 509, (1981)

ÁTMENETIFÉM VEGYÜLETEK A FÁZIS-TRANSZFER KATALÍZISBEN*

GALAMB VILMOS

(MTA Petrolkémiai Kutató Csoport, Veszprém)

Érkezett: 1984. június 11-én

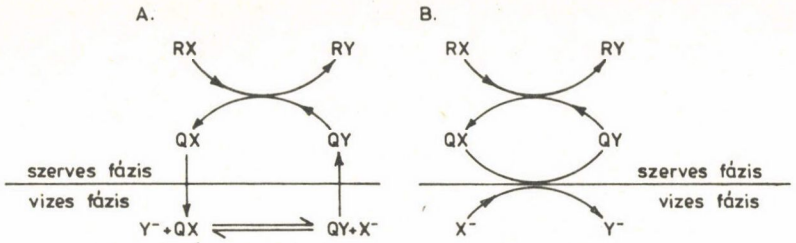
A fázis-transzfer katalízis** az utóbbi évtizedben lejátszódott — és napjainkban változatlan ütemű — viharos fejlődése és fejlesztése új, jól használható eszközt adott a preparatív kémikusok kezébe. Segítségével nemcsak sok — korábban már ismert — két- (vagy több) fázisú reakció valósítható meg egyszerűbben és hatékonyabban, hanem számos elegáns új szintézist is kidolgoztak. A gyakorlati alkalmazással párhuzamosan fejlődött az elmélet, mely azonban korántsem tekinthető lezártnak. A katalízis e válfajának pontos körülhatárolása sem megoldott. Az 1. ábra a fázis-transzfer katalízis két, a gyakorlati esetekben sokszor megvalósuló típusát mutatja be. A jelenség elméleti tárgyalása és szerveskémiai alkalmazhatóságának bemutatása nem tartozik céljaink közé. Ennek kapcsán az irodalomban megjelent kitűnő összefoglaló művekre kell utalnunk [2—6].

A fázis-transzfer katalízis alkalmazása az átmenetifém-kémiában elméleti érdekességből hatékony módszerré vált napjaink átmenetifém-kémikusainak kezében. Új fémorganikus szintézisek tucatjait dolgozták ki, és — különösen az utóbbi öt évben — sok, határozott ipari érdeklődésre számot tartó fázis-transzfer *és* átmenetifém-katalitikus reakciót fedeztek fel. A kémia e fejezetének eredményeit a terület úttörői foglalták össze [7—9], az 1981 óta publikált eredmények akár csak nagy vonalakban történő áttekintése azonban hiányzik az irodalomból.

Az átmenetifém-komplexek „bevezetése" a fázis-transzfer katalízisbe több úton megvalósítható (2. ábra). Az A. pontban összefoglalt reakciók célja olyan komplexek összeállítása, melyek más úton nem vagy csak nehézkesen állíthatók elő. A B. esetekben sztöchiometrikus mennyiségben használnak fel átmenetifém-vegyületet szerves kémiai célokra. Míg a C. csoport inkább csak elméleti jelentőségű, a D. folyamatok száma és fontossága szinte napról napra nő.

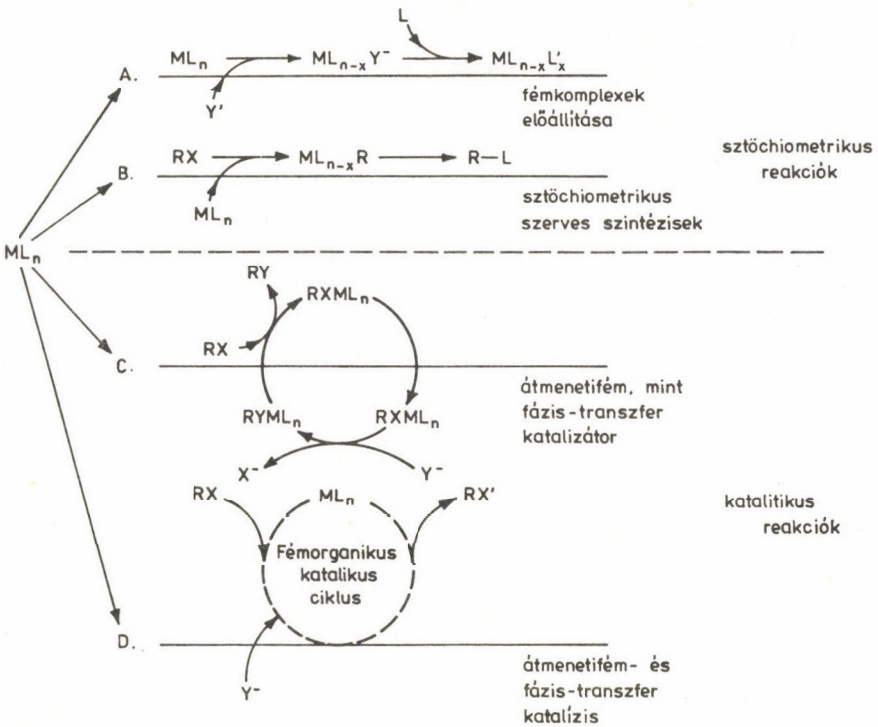
* Az MTA Koordinációs Kémiai Munkabizottságának 1983. december 5-i ülésén elhangzott előadás.

** Az angol „phase-transfer catalysis" (PTC) kifejezésnek nincs meghonosodott magyar megfelelője. Javaslatként „fázis-átmeneti katalízis", „fázisátviteli katalízis" [1], „fázisközi katalízis" hangzottak el. Hangsúlyozva a megfelelő magyar terminus technicus szükséges voltát, ehelyütt azonban a némileg elterjedtebb „fázis-transzfer katalízis"-t használjuk.



QX = fázis-transzfer katalizátor

1. ábra



2. ábra

A) Átmenetifém komplexek előállítása fázis-transzfer katalízissel

A fázis-transzfer katalízis felhasználható fémkarbonil-anionok egyszerű, gyors és jó hozamú előállítására. A szerves fázisba átvitt (vagy az ún. ionpár-extrakciós technikával bejuttatott) erős nukleofil anion az alacsony oxidációfokú (rendszerint O) mono- vagy polinukleáris, semleges fémkarbonillal reagálva generálja a karbonil-metallát iont:

$$M_x(CO)_y \xrightarrow[\text{PTC-körülmények}]{A^-} M(CO)_z^- \qquad (1)$$

A módszer legismertebb példái a $[Co(CO)_4]^-$ és $[Mn(CO)_5]^-$ előállítása OH^- [10] F^- [11] segítségével. Nitrit-anionnal a más úton nehezen előállítható, nitrozil-ligandumot is tartalmazó, igen kevés képviselővel rendelkező anionok képződnek [12, 13]:

$$\begin{array}{ccc} Fe(CO)_5 & & Fe(CO)_3NO^- \\ & \xrightarrow{PPN^+NO_2^-} & \\ Mn_2(CO)_{10} & & Mn(CO)_2(NO)_2^- \end{array} \qquad (2)$$

E módszerrel többmagvú és hidrido-anionok is előállíthatók:

$$M(CO)_6 \xrightarrow{Q^+\ OH^-} M(CO)_5H^-$$

M = Cr, Mo, W [14]

$$M(CO)_6 \xrightarrow[OH^-]{R_4N^+\ X^-} [HM_2(CO)_{10}]^- \qquad (3)$$

M = Cr, Mo, W [15]

$$Fe_3(CO)_{12} \xrightarrow[\text{vagy } Bu_4N^+F^-]{\text{KF, 18-crown-6}} H_3Fe_3(CO)_{11}^-$$

[11]

A redukció kényelmesen elvégezhető ionpár-extrakcióval vagy „in situ" előállított tetraalkil-ammónium-borohidridekkel, pl.:

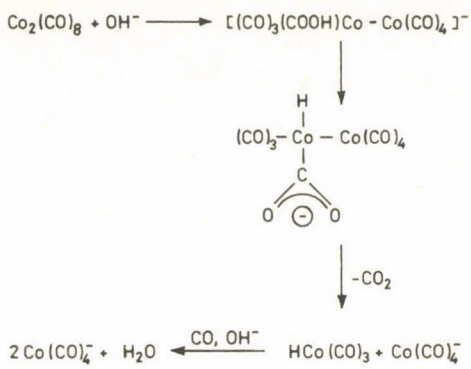
$$[C_5H_5Mo(CO)_3]_2 \xrightarrow{R_4N^+BH_4^-} 2[C_5H_5Mo(CO)_3]^- \qquad (4)$$

[16]

Habár ezen anionelőállítási reakciók mechanizmusa minden részletében máig sem tisztázott, hidroxi-karbonil-komplexek mint intermedierek létére közvetlen és indirekt bizonyítékaink is vannak.

A $Co_2(CO)_8 + CO + 4OH^- = 2Co(CO)_4^- + CO_3^{2-} + 2H_2O$ bruttó reakció feltételezett mechanizmusát [9] mutatja a 3. ábra.

A fázis-transzfer körülmények között előállított karbonil-metallát ionok sztöchiometrikus és katalitikus fémorganikus reakciókon kívül (l. később) felhasználhatók fémkomplexek szintézisére. Ezek közül mutatunk be néhányat. $Co_2(CO)_8$-ból és allil-halogenidekből jó hozammal η^3-allil-trikarbonilkobalt vegyületek állíthatók elő



3. ábra

[17]. Bár a szubsztituálatlan Mn-, Ru-, Mo- és Fe-karbonilokból kiinduló hasonló szintézis gyenge eredményeket adott, e fémek η^3-allil (néhány esetben σ-allil) karbonilkomplexei egyszerűen előállíthatók a megfelelő halo-karbonilekből PTC-technikát alkalmazva [18—20]. A bonyolult mechanizmusú, valószínűleg többmagvú, halogéntartalmú anionokon keresztül lejátszódó reakció jó (30—95%) hozammal adta a kívánt terméket.

Ugyancsak jó hozamot biztosít a σ-benzil-$C_5H_5Mo(CO)_3$ vegyület szintézisének fázis-transzfer változata [21]:

$$PhCH_2Br + C_5H_5Mo(CO)_3Cl \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ NaOH]{TEBA} PhCH_2Mo(CO)_3C_5H_5 \qquad (5)$$

1.5 h

$[Co(CO)_4]^-$-on keresztül játszódik le a $(CO)_9Co_3CR$ komplexek CRX_3 (X = Cl, Br; R = Cl, Br, H) vegyületekből és $Co_2(CO)_8$-ból [17] vagy Co(II)-sókból [21] kiinduló, fázis-transzfer körülmények között elvégzett szintézise.

A szerves fázisba átvitt OH^- kitűnő katalizátora a különben nehezen szubsztituálható $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) vegyületek helyettesítési reakcióinak is [22]:

$$M(CO)_6 + L \xrightarrow[Bu_4N^+\ I^-,\ 25-80°]{C_6H_6/50\%\ NaOH} M(CO)_{4-5}L + CO \qquad (6)$$

50—90%

L = diphos, dipy, $AsPh_3$

Az intermedierként valószínűsíthető hidroxi-karbonil komplex $(M(CO)_5(CO-OH)^-$ cisz-helyzetű CO-csoportjai disszociábilissá válnak, s megfelelő donor molekula jelenlétében — az OH^- regenerálása közben — adja a szubsztituált származékot. Újabban azonban kimutatták [23], hogy a belépő ligandum sajátságai is befolyásolják a szubsztitúció sebességét, mely bonyolultabb mechanizmusra enged következtetni. A

hidroxi-karbonil intermedier feltételezésével válik érthetővé a következő, első pillantásra meglepőnek látszó reakció is [24]:

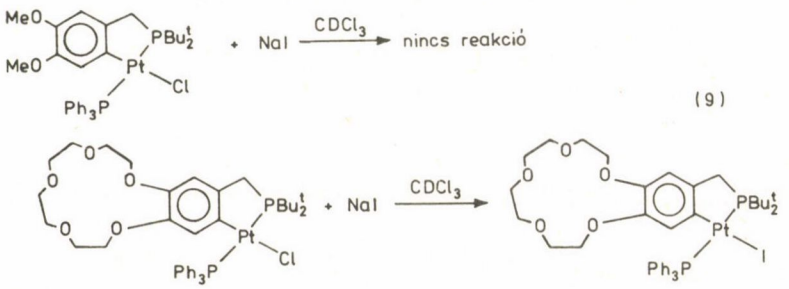
$$M(CO)_n + {}^{18}OH^- \xrightarrow[NR_4^+I^-]{Na^{18}OH—H_2{}^{18}O/C_6H_6} M(CO)_{n-1}C^{18}O + OH^- \qquad (7)$$

Az OH^--nál lényegesen lazább karakterű SH^- nukleofil szubsztitúciós reakciót ad [25]:

$$M(CO)_6 \xrightarrow{NaSH/Q} M(CO)_5SH^- \qquad (8)$$

M = Cr, Mo, W

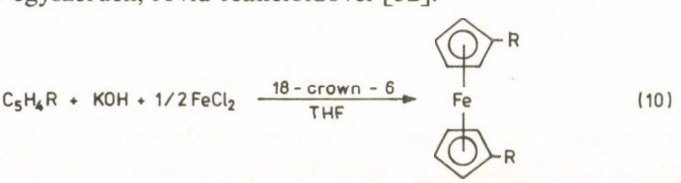
Fázis-transzfer körülmények között kényelmesen megvalósítható μ-hidroxo-platinakomplexek és néhány ciano-komplex szintézise is [26]. A koronaéterek alkalmazhatóságának szép példáját adja a (9) reakció [27]:



A koronaéter- (vagy oligo-etilénglikol-) funkció foszfinok segítségével is bevezethető az átmenetifém koordinációs szférájába. Az így kapott komplexek (melyek tárgyalása inkább a komplexkémia tárgykörébe tartozik) a szokásostól eltérő reaktivitással és/vagy stabilitással tűnnek ki [28, 29], azonban olyan fémkomplexet is leírtak, melynek molekulái egyesítik a fázis-transzfer- és átmenetifém-katalitikus tulajdonságokat [30].

Merőben új utat nyithat az átmenetifém- és fázis-transzfer katalízisben a közelmúltban előállított új vegyülettípus [31]: átmenetifém-amino komplexek hidrogénhíd-kötés révén képesek koronaétereket megkötni a második koordinációs szférában. Ez elvileg lehetőséget ad komplex kationok átvitelére is.

A fázis-transzfer katalízis széles körű alkalmazhatóságára adnak további példákat a következő reakciók. Ferrocénszármazékok elfogadható hozammal állíthatók elő egyszerűen, rövid reakcióidővel [32]:



R = H (60%), CH_3 (45%), $PhCH_2$ (55%), n-C_3H_7 (40%), ciklohexil (60%)

Ipari érdekességű a hidrido-karbonil-kobalt vegyületek szintézise (amelyben szerves savak a fázis-transzfer katalizátorok) [33], és az alkoxi-karbonil-tetrakarbonil kobalt komplexek előállítása [34]:

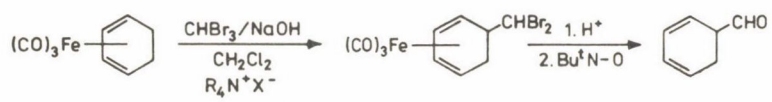
$$(CO)_4CoI + NaOR_{szilárd} \xrightarrow[15\text{-crown-5}]{CO,\ C_6H_6} (CO)_4CoCOOR \qquad (11)$$

Az átmenetifémhez koordinált szerves ligandumok reaktivitása módosul a szabad vegyülethez képest. E jelenség előnyösen kihasználható, amit példáink illusztrálnak [35, 36]:

$$(CO)_3Cr(\eta^6\text{-ArX}) + Rs^- \xrightarrow[R_4N^+X^-]{C_6H_6/NaOH} (CO)_3Cr(\eta^6\text{-ArSR}) \qquad (12)$$

$$X = Cl,\ Br,\ I$$

A fémkarbonil-rész oxidatív eltávolítása után a szerves ligandum (termék) jó hozammal kinyerhető:



(13)

B) Sztöchiometrikus szerves szintézisek

Az e részben tárgyalásra kerülő reakciók közös jellemzője az, hogy bár valódi fázis-transzfer katalízisek, az átmenetifém-komplex sztöchiometrikus mennyisége szükséges a szerveskémiai átalakításhoz. A reakció fémorganikus intermedierjeit általában nem izolálják.

A szerves kémia jól ismert oxidálószere a MnO_4^-. Az anion sikeresen transzferálható a szerves fázisba mind kvaterner ammóniumsók, mind koronaéterek alkalmazásával. A vizes közeg pH-jától függően olefinek, acetilének és polialkil-benzolok cisz-diolokat vagy karbonsavakat adnak. Koronaéterek alkalmazásával szilárd—folyadék rendszerben is elvégezhetők az említett átalakítások. Bár e reakciók egy része fázis-transzfer katalizátor nélkül is lejátszódik, a PTC-technika segítségével az erősen exoterm reakciók jobban „kézben tarthatók" (keverés sebességének változtatása, a teljes oldáshoz szükségesnél kevesebb víz alkalmazása), s sok esetben a szelektivitás is kifejezetten jó [37].

Szintén felhasználható oxidációs célokra az anioncserélő gyantákon megkötött, vagy koronaéterek segítségével átvitt $HCrO_4^-$. E reagensek enyhe oxidálószerek, de igen szelektívek [38—40]. Hasonló tulajdonságokat mutat a kvaterner ammóniumsó/szerves oldószer-szubsztrátum/szilárd $K_2Cr_2O_7$ rendszer is [41].

A maga nemében páratlanul érdekes a következő reakció [42]:

$$R—NH—NH—R \xrightarrow[\text{TPP/szerves oldószer}]{K_3[Fe(CN)_6]/NaOH} \underset{63—98\%}{R—N{=}N—R} \qquad (14)$$

A reakció fázis-transzfer katalizátora a 2,4,6-trifenil-fenol (TPP). A belőle képződő fenolát ion a vizes fázisban a $K_3Fe(CN)_6$ hatására stabilis gyökké (TPP) oxidálódik; ez — átlépve a szerves fázisba, és oxidálva a hidrazinszármazékot — 2,4,6-trifenil-fenollá alakul, s ismét a vizes fázisba kerül. A reakció tehát egy elektron fázisátvitelének példája.

Az átmenetifémek karbonil-vegyületei szintén felhasználhatók sztöchiometrikus szerves szintézisekre. Ennek egyik érdekes példája a nitrovegyületek redukciója [43]:

$$Ar—NO_2 + Fe_3(CO)_{12} \xrightarrow[\text{TEBA, 0.75}-\text{24 h}]{\text{1N NaOH/C}_6H_6} Ar—NH_2 \qquad (15)$$
$$20°$$

mely koronaéter-katalízissel is végrehajtható [44]. Míg N_2-atmoszférában a hozam 65—92%, a CO erősen inhibeálja a reakciót. A mechanizmus részleteiben még nem tisztázott; aktív redukálószerként a $HFe_3(CO)_{11}^-$ tételezhető fel. Bonyolítja a képet az, hogy bizonyos körülmények között kevesebb mint sztöchiometrikus mennyiségű $Fe_3(CO)_{12}$ is elegendő; továbbá hogy egyszerűbb vaskarbonilokat ($Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$) alkalmazva a fázis-transzfer katalizátor csökkenti a hozamot.

Hasonló redukálószerrel α,β-telítetlen ketonok is hidrogénezhetők [45]:

$$=—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—R \xrightarrow[C_6H_6]{Fe(CO)_5/B/18\text{-crown-6}} >CH—\underset{\underset{O}{\|}}{CH—C}—R \qquad (16)$$

B: KOH vagy $R—NH_2/H_2O$

Ugyancsak bázis-katalizált a benzilhalogenidek dehalogénezése is [46]:

$$R—Ph—CH_2—Br \xrightarrow[Bu_4N^+Br^-]{Fe(CO)_5,\ NaOH} (R—Ph—CH_2)_2CO + R—Ph—CH_3 \qquad (17)$$
$$C_6H_6$$

A keton/szénhidrogén arány erősen függ az alkalmazott bázis koncentrációjától.

Kéntartalmú szerves vegyületek deszulfurálhatók átmenetifém-karbonilokkal fázis-transzfer körülmények között; a reakciót diszulfid melléktermékek keletkezése kíséri [47, 48].

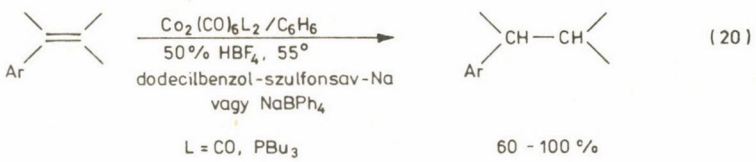
$$Ar_2C{=}S \xrightarrow[\text{katalizátor}]{C_6H_6,\ 50\%\ NaOH} \underset{Ar}{\overset{Ar}{\diagup\!\!=\!\!\diagdown}} + (Ar—S—)_2 \qquad (18)$$
$$[C_5H_5M(CO)_n]_2$$

M = Fe, n = 2; Mo, W, n = 3; katalizátor: 18 — crown — 6, $R_4N^+X^-$

$$ArCH_2—SH \xrightarrow[\substack{C_6H_6,\ NaOH \\ R_4N^+X^-}]{Fe(CO)_5 \text{ vagy } Co_2(CO)_8} ArCH_3 + (Ar—CH_2—S—)_2 \qquad (19)$$

A (16)—(19) reakciók nyitólépése egy- vagy többmagvú karbonil-metallátok képződése.

Az átmenetifém-komplexek új típusú fázis-transzfer katalitikus reakcióját jelenti a közelmúltban felfedezett hidrogénezés [49]:



(20)

C) Átmenetifém-vegyületek mint fázis-transzfer katalizátorok

Átmenetifémek fázis-transzfer katalizátorokkal alkotott komplexeire, sőt a vegyületek néhányának „ön"-fázis-transzfer katalízisére is láttunk példákat (pl. (9) reakció). Az a jelenség azonban, hogy egy átmenetifém-komplex központi atomja szolgál fázis-transzfer katalizátorként, meglehetősen kevéssé tanulmányozott. Első (és mindmáig egyetlen) példája az allil-klorid kétfázisú hidrolízise, melynek sebességét a Cu_2Cl_2 jelentősen megnöveli [51]:

$$\underset{\text{szerves}}{CH_2=CH—CH_2—Cl} + \underset{\text{vizes}}{NaHCO_3} \xrightarrow{Cu_2Cl_2} CH_2=CH—CH_2—OH + NaCl + CO_2 \qquad (21)$$

A Cu_2Cl_2 lazán koordinálja az olefint és átviszi a vizes fázisba; ezáltal a hidrolízis homogén fázisban játszódik le.* A reakció a fázis-transzfer katalízis határesetének fogható fel: a sebességnövelésben a fázisátvitelen kívül szerepe lehet az olefin aktiválásának (koordináció) és az intermedier allil-kation stabilizálásának is.

D) Átmenetifém- és fázis-transzfer katalizátor

A homogén- és fázis-transzfer katalízis kombinálása nemcsak egyesíti a két módszer előnyeit, hanem új lehetőségeket is nyit a katalitikus kémiában. A homogén katalízis nagyfokú szelektivitása általában megmarad — sőt sokszor előnyösen

* E példa kitűnően rávilágít a fázis-transzfer katalízis fogalmi körülhatárolásának nehézségeire is. Igen tág értelemben ugyanis valamennyi homogénkatalitikus, hidrogénnel, CO-val, oxigénnel stb. végrehajtott reakció egyúttal fázis-transzfer katalízisnek fogható fel, melyben az átmenetifém egyúttal fázis-transzfer katalizátor is (formálisan a gáz molekuláit viszi át folyadékfázisba). Ez azonban mind a katalizátor, mind a reaktáns (esetleg szubsztrátum) olyan mélyreható *kémiai* változásával jár, hogy egyszerű fázisátvitelről nem beszélhetünk. Ezért nem tárgyaljuk pl. a közelmúltban kitűnően összefoglalt [52, 53], vízoldhatóvá tett átmenetifém-komplexekkel végzett többfázisú átalakításokat.

módosul. Ez nem kis részben annak köszönhető, hogy a reakciók rendszerint enyhébb körülmények között hajthatók végre. Sok esetben a termék és a — nemegyszer drága — átmenetifém katalizátor a reakció befejeztével külön fázisban vannak, így elválasztásuk és az utóbbi regenerálása egyszerűen megoldható. Nem lebecsülendő előny az, hogy a homogén úton nem vagy csak körülményesen (pl. nehezen visszanyerhető dipoláris-aprotikus oldószerek használatával) végrehajtható reakciók egyszerűen és olcsón megvalósíthatók. Bár e reakciótípus ipari alkalmazására egyelőre nincs példa, az érdeklődés fokozódik. Ez megmutatkozik az ilyen irányú kutatásokra fordított anyagi eszközök erőteljes növekedésében és a szabadalmak számának gyarapodásában is.

Karbonilezési reakciók

Ez a — potenciális ipari érdekeltségű — reakció a következő általános egyenlettel jellemezhető:

$$\underset{\text{X}=\text{Cl, Br, I}}{\text{C—X}} \xrightarrow[\text{ML}_n,\ \text{CO}]{\text{OH}^-/\text{szerves oldószer}} \underset{\text{PTC-katalizátor}}{\text{C—C(=O)—OH}} \qquad (21)$$

$$(+\text{C—C, C—H, —C—CO—C, —C—CO—COOH})$$

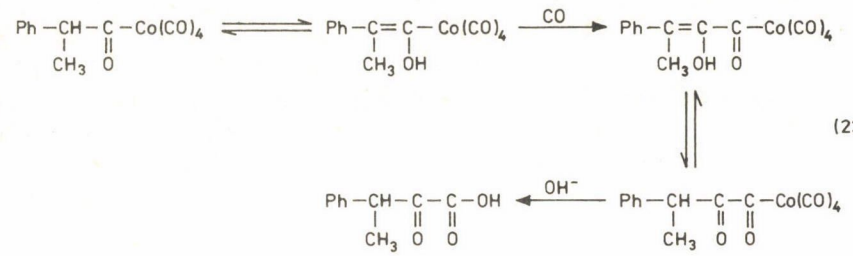
A folyamatban a céltermék sav(ak)on kívül számos, esetenként fontos melléktermék is keletkezik. Az alkalmazott átmenetifém-komplextől és körülményektől függően alkil- és arilhalogenidek és mono-, valamint dihalo-olefinek is karbonilezhetők. Mivel a céltermék savak sóit a vizes fázis tartalmazza, a reakcióelegy feldolgozása egyszerű.

Az alkil- (elsősorban benzil)-halogenidek $Co_2(CO)_8$-tal katalizált fázis-transzfer karbonilezése nemcsak karbonsavak, hanem a sokkal értékesebb piroszőlősavak előállítására is alkalmas reakció. A reakciókörülmények megfelelő megválasztásával ez utóbbi főtermékké tehető. E karbonilezési reakciókat alaposan tanulmányozták, ennek eredményeképpen a mechanizmus fő lépései tisztázottnak látszanak. A $Co(CO)_4^-$ tekinthető a folyamat katalizátorának; kialakulását a 3. ábra mutatja. Az anion szerves halogeniddel reagálva alkil-kobalt karbonilt ad, mely CO felvételével acilkobalt-karbonillá alakul [50, 76]:

$$\text{R—X} + \text{Co(CO)}_4^- \xrightarrow{-\text{X}^-} \text{R—Co(CO)}_4 \xrightarrow{\text{CO}} \text{R—CO—Co(CO)}_4 \qquad (22)$$

Ez utóbbi komplex azután — valószínűleg határfelületi reakcióban — az OH^--nal reagálva szolgáltatja a termék savat [54, 55]. A folyamat kinetikáját és a melléktermékek (hidrogénezett és „kapcsolt" dimer vegyületek, valamint dialkil-ketonok) képződési reakcióútjait a legutóbbi időben írták le [56, 57]. Bár a második CO molekula beépülésével járó reakcióról többen beszámoltak [55, 58, 59], a javasolt mechanizmust alátámasztó első eredményeket a közelmúltban publikálták [60].

Amint azt a deuterált és optikailag aktív 1-fenil-etil halogenidekkel végzett kísérletek eredményei valószínűsítik, a második CO felvételéhez az acilkobalt-karbonil enol-formájának kialakulása szükséges. A megfelelően megválasztott szerves fázis és fázis-transzfer katalizátor az enolizációt segítheti elő.



(23)

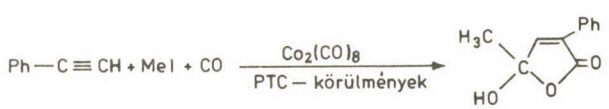
A dehalogénezési és kapcsolási reakció kerül előtérbe, ha szubsztrátumként α-halo-ketonokat használnak [61]:

$$R{-}CO{-}CH_2Br + Co_2(CO)_8 \xrightarrow[TEBA]{NaOH/C_6H_6} R{-}CO{-}CH_3 + (RCOCH_2{-})_2 \quad (24)$$

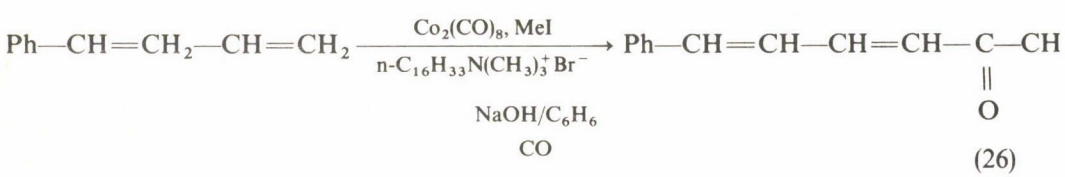
Bár CO-felvétellel járó folyamat, mellékreakciónak kell tekintenünk magának a benzil-jellegű csoportot tartalmazó fázis-transzfer katalizátornak a karbonilezését; a reakció lassú, de jó hozamú [62].

A tetrakarbonil-kobaltát gyenge nukleofilitása miatt nem reagál vinil- és aril-halogenidekkel. E vegyületek karbonilezése is megvalósítható azonban a szokásos fázis-transzfer körülmények között 350 nm hullámhosszúságú fénnyel való besugárzással [63]. Hasonló körülmények között a benzil- vagy allil-csoportot tartalmazó fázis-transzfer katalizátor is karbonilezhető [64]. A folyamat intermedierjeként gyökpárokat valószínűsítettek.

Az alábbiakban a (22) reakcióban keletkező acilkobalt-karbonilok beékelődési reakcióit kihasználó elegáns szintézisekre is bemutatunk néhány példát [65, 66]:



(25)



(26)

A (25) reakció végterméke más ($MeCOCH_2CH(Ph)CO_2H$), ha katalizátorként Ru- és Co-karbonil *elegyét* használjuk. Bár a reakció mechanizmusaként két kooperáló homometallikus folyamatot írtak le [67], nincs kizárva, hogy a fázis-transzfer *és* heteronukleáris klaszterkatalízis első példájával állunk szemben.

A $Co_2(CO)_8$-lal mint katalizátorral végrehajtott egyszerű karbonilezések bár lényegesen kisebb hozammal, de elvégezhetők $Co(CO)_3NO$-lal is. Katalitikusan aktív részecskeként az ez idáig nem izolált $HCo(CO)_2(NO)^-$ aniont tételezték fel [68].

A katalizátor olcsósága és a rendszer egyszerűsége miatt nagy jelentőségű a közelmúltban leírt alábbi karbonilező módszer:

$$RX \xrightarrow[\substack{Fe(CO)_5,\ CO \\ Bu_4^+HSO_4^-}]{\text{oldószer/1N NaOH}} RCO_2H \qquad (27)$$

Az alaposan még nem tanulmányozott reakció a kobaltot használó eljárásokkal azonos hozammal, összemérhető idők mellett, lényegesen alacsonyabb báziskoncentráció alkalmazásával szolgáltatja a karbonsavat. A kísérleti eredmények a $Fe(CO)_4^{2-}$ intermedier jelenlétére engednek következtetni [69].

Tetrakarbonil-nikkel is használható katalizátorként, ha a fázis-transzfer karbonilezés szubsztrátumai allil-halogenidek:

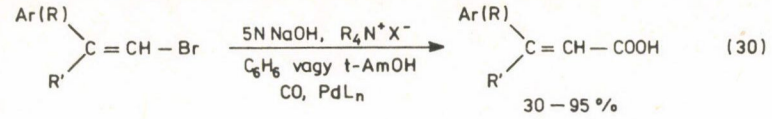
$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Cl + Ni(CO)_4 \xrightarrow[\substack{R_4N^+X^- \\ CO}]{NaOH/C_6H_6} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}COOH \qquad (28)$$

A reakció bizonyíthatóan többmagvú, anionos nikkel-karbonilokon keresztül játszódik le [70].

Sokoldalúan használhatók a palládium komplexei a fázis-transzfer karbonilezésekben. Pd(II) trifenil-foszfin komplexek mint katalizátorok alkalmazásával kétfázisú rendszerben jó hozammal, nemegyszer figyelemreméltó szelektivitással karbonilezhetők benzil-, aril- és vinil-halogenidek a megfelelő karbonsavakká [71]:

$$R{-}X + CO + NaOH \xrightarrow[R_4N^+X^-,\ \text{xilol}]{PdCl_2(PPh_3)_2} R{-}COONa \qquad (29)$$

Ha kis mennyiségű trifenil-foszfint adunk a rendszerhez, elkerülhető a fém palládium kiválása, és a katalizátor recirkuláltatható. A módszer egyetlen hátránya, hogy atmoszferikusnál nagyobb CO-nyomást igényel. Pd^0-komplexek alkalmazásával a karbonilezés normál nyomáson is megvalósítható. Benzil-halogenidek karbonilezése azt mutatta, hogy különböző foszfin-ligandumokat használva a reakciótermék összetétele változik (pl. észter keletkezik sav helyett stb.) [72]. Enyhe reakciókörülmények között, elfogadható hozammal karbonilezhetők vinil-halogenidek is Pd^0-katalizátorral:



(30)

Különböző szerkezetű szubsztrátumok alkalmazásával megállapítható volt, hogy

1. a reakció nagyfokú sztereoszelektivitással (retenció) játszódik le;

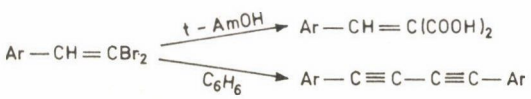
2. $L = PPh_3$, $n = 4$ esetben a reakció nem fázis-transzfer katalízis*, míg $L = Ph_2P—CH_2—CH_2—PPh_2$(difosz), $n = 2$ esetén a karbonilezett termék mennyisége függ az alkalmazott kvaterner ammóniumsó milyenségétől;

3. halogeno-sztirolok esetében észlelhető több-kevesebb (2—20%) „kapcsolt" termék keletkezése is;

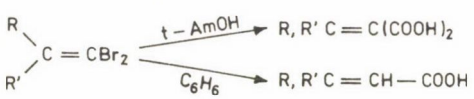
4. csak láncvégi halogénatomot tartalmazó vegyületek karbonilezhetők elfogadható hozammal [73].

A reakció kedvező sztereoszelektivitását (t-amilalkohol oldószerben ~100%) kihasználva dolgoztunk ki eljárást transz-fahéjsavnak cisz-származékokká történő átalakítására [74]. Annak ellenére, hogy a többlépéses reakciósor összhozama közepes (26—56%), egyszerű megvalósíthatósága, olcsó kiindulási anyagai révén az ismert előállítási reakciók versenytársa.

Változatos képet mutat a Wittig-reakcióval egyszerűen előállítható 1,1-dihaloolefinek Pd^0-vegyületekkel katalizált fázis-transzfer karbonilezése:



(31a)



(31b)

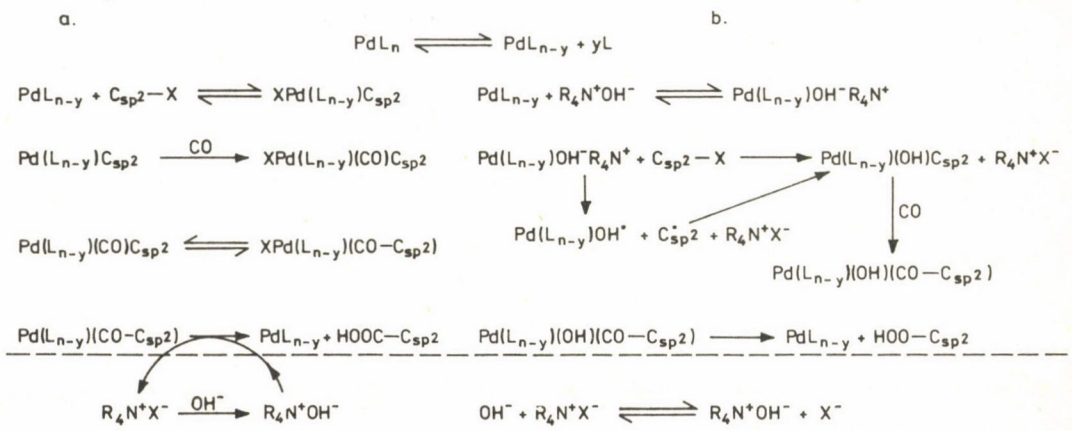
5N NaOH, $R'_4N^+X^-$, CO, 55°
R,R' = alkil, c-alkil, H; Pd(difosz)$_2$ vagy Pd$(PPh_3)_4$ katalizátorok

Valamennyi reakció valódi fázis-transzfer katalízis, a hozzáadott $R_4N^+X^-$ legalábbis növeli a karbonilezett termék hozamát. Az alkilidén-malonsavak képződéséhez vezető reakcióban nyomnyi mennyiségű α-bróm alkénsavak voltak

* A reakció körülményei között nem zárható ki vinil-trifenil-foszfóniumhalogenidek képződése sem, melyek a közismerten jó fázis-transzfer katalizátor tetraalkil-foszfóniumsókhoz hasonlóan viselkedhetnek. A foszfónium-hidroxidok mérsékelt termikus stabilitása, valamint a katalizátorrendszerrel trifenilfoszfin hozzáadása *nélkül* elérhető magas átalakítási számok azonban megkérdőjelezik a kvaterner foszfóniumsók mint fázis-transzfer katalizátorok közreműködését.

kimutathatók, míg a kapcsolási reakció valószínű intermedierjei a bróm-aril-acetilének. Független kísérletben előállított és azonos körülmények között kapcsolt bróm-fenil-acetilén szintén 1,4-difenil-1,3-butadiint adott [75].

A (29)—(31) reakciók mechanizmusának tisztázására történtek kísérletek, ennek ellenére lezárt képet nem tudunk adni a folyamatok minden részletéről. A kísérleti eredményekkel többé-kevésbé összhangban álló lehetőségeket foglalja össze a 4. ábra.

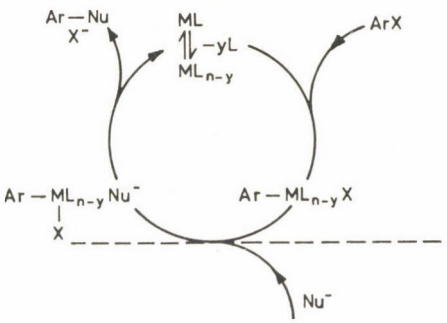


4. ábra

Az a)-val jelzett oxidatív addíciós-reduktív eliminációs folyamatban a kvaterner ammóniumsó szerepe az acil-vegyület hasítására korlátozódik. E mechanizmus segítségével nehezen magyarázhatók a benzil-halogenidek karbonilezése során tapasztaltak. A b)-vel jelölt lehetőség anionos Pd-komplexet tételez fel kulcsintermedierként, mely a transzferált OH^- közreműködésével alakul ki. Az anion S_N reakcióban adja az intermedier alkil-terméket. A ciklus további része lényegében megegyezik az a) megfelelő részével [71, 73, 75]. A b) mechanizmus részletesebb kifejtésével magyarázható az észlelt termékeloszlás, ligandum- és oldószerfüggés is. Az oxidatív addíciós-reduktív eliminációs mechanizmus jól ismert a homogénkatalitikus Pd-katalizátort használó karbonilezések esetében. Valószínű, hogy lényegében e mechanizmus szerint játszódik le a vinilhalogenidek $Pd(PPh_3)_4$-nal katalizált kétfázisú karbonilezése is. Az ismertetett egyéb esetekben a b) út nagyobb teljesítőképességűnek tűnik; meg kell azonban jegyezni, hogy az irodalmi analógiák csekély száma és az intermedierek ez ideig nem kielégítő jellemzése további kutatómunkát igényel.

Nukleofil szubsztitúciós reakciók

Fázis-transzfer katalizátorral aktivált nukleofil ágensek alkil-halogenidekkel könnyen vihetők szubsztitúciós reakciókba. Az aril- és vinilhalogenidek csökkent reaktivitásának megfelelően nukleofil szubsztitúciós reakciók általában nem hajthatók végre még fázis-transzfer körülmények között sem. Ha e vegyületeket is aktiváljuk átmenetifém-komplexekkel, a szubsztitúció sikeresen végrehajtható. A mechanizmus lényegi lépéseiként a halogenid oxidatív addícióját, majd a nukleofil koordinációját és végül a termék reduktív eliminációját tételezik fel:



(32)

A fázis-transzfer katalizátor szerepe a nukleofil ágens átvitele a szerves fázisba. Elképzelhető azonban „laza" (soft) fémorganikus nukleofil partner ($ML_{n-1}Nu^-$) generálása, mely elvileg könnyebben vihető nukleofil szubsztitúciós reakcióba még vinil-halogenidek esetében is.

Az ismertetett reakciótípus segítségével egyszerűen és jó hozammal szintetizálhatók aril- és vinil-cianidok Ni^0 [77] és Pd^0 [78] katalizátorokkal fázis-transzfer körülmények között. Hasonló módszerrel aril-(vinil-)-alkil szulfidok is előállíthatók [79].

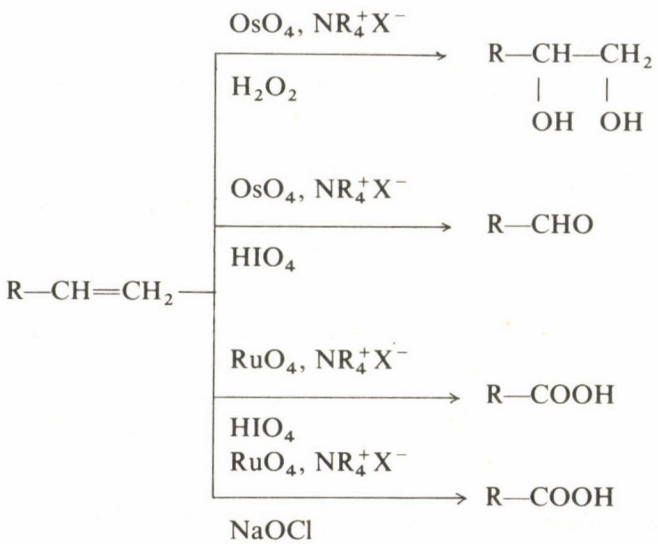
Terminális acetilének jól ismert, homogénkatalitikus arilezése enyhébb körülmények között valósítható meg kétfázisú rendszerben [80]:

$$ArX + R{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[Pd(PPh_3)_4NR_4^+X^-]{NaOH/C_6H_6} Ar{-}C{\equiv}C{-}R + NaX \qquad (33)$$

Oxidációs reakciók

Az átmenetifém jelenlétében végrehajtott fázis-transzfer oxidációs reakciók a korai 70-es évek szabadalmi irodalmában tűntek fel. E területen elsősorban Starks amerikai kutató végzett úttörő munkát. A múlt évtized derekán elsősorban a „sztöchiometrikus" oxidáció gyors ütemű fejlődése figyelhető meg, míg napjainkban újra előtérbe került az átmenetifém-katalizált oxidáció.

A korábbi, igen drága átmenetifém-oxidokat (OsO_4, RuO_4) katalitikus mennyiségben használó eljárások olefinek változatos termékeket szolgáltató oxidációjára alkalmasak [80, 81]:



(34)

A reakciók jó hozammal (gyakran $\sim 100\%$), enyhe körülmények között hajthatók végre. A viszonylag drága HIO_4 elektrokémiai regenerálása megoldható, így végeredményben az olefinek átmenetifémekkel katalizált elektrolitikus oxidációja is megvalósítható.

Terminális olefinek metil-alkil ketonokká oxidálhatók palládium- [82] vagy ródium-, ill. ruténium vegyületek [83] jelenlétében:

$$R{-}CH{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow[H_2O,\ 80^\circ]{R_4N^+X^-,\ C_6H_6} R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \qquad (35)$$

Közismert és olcsó oxidálószerek alkalmasan megválasztott átmenetifém-katalizátorral fázis-transzfer körülmények között felhasználhatók olefinek epoxidálására is:

$$R{-}CH{=}CH_2 + NaOCl \xrightarrow[R_4N^+X^-;\ CH_2Cl_2,\ H_2O]{TPP\,Mn'''OAc,\ Py} R{-}\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}{-}CH_2 \qquad (36)$$

TPP: mezo-tetrafenil-porfirin [84, 85]

$$R{-}CH{=}CH_2 + H_2O_2 \xrightarrow[R_4N^+X^-;\ C_6H_6,\ H_2O]{H^+/WO_4^{2-}/PO_4^{3-}} R{-}\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}{-}CH_2 \qquad (37)$$

[87]

Perspektivikus reakciónak tűnik az aril-karbonátok szintézise oxidatív karbonilezéssel [88]:

$$2PhOH + CO + 1/2O_2 \xrightarrow[\substack{PdBr_2,\ Mn(acac)_2 \\ \text{molekulaszűrő, } Bu_4N^+Br^-}]{CH_2Cl_2,\ NaOH} Ar_2CO_3 + H_2O \qquad (38)$$

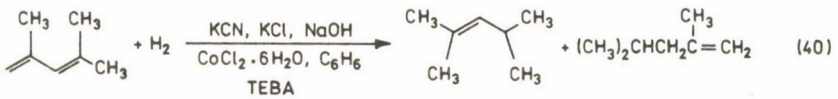
Formailag e típushoz tartozik a szekunder alkoholok dehidrogénezése is [89]:

$$\underset{\underset{OH}{|}}{Ph{-}CH{-}CH_3} \xrightarrow[\substack{TEBA,\ C_6H_6 \\ NaOH}]{[Rh(CO)_2Cl]_2} \underset{\underset{O}{\|}}{Ph{-}C{-}CH_3} \qquad (39)$$

A reakció fázis-transzfer katalizátor nélkül is lejátszódik, de ez esetben a hozam lényegesen alacsonyabb.*

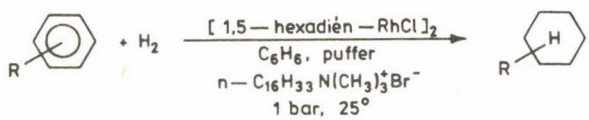
Hidrogénezések

Ezideig kisszámú átmenetifém- és fázis-transzfer katalitikus olefinhidrogénezési reakciót írtak le. Konjugált diének monoolefinekké hidrogénezhetők fázis-transzfer katalizátorok jelenlétében kobalt-klorid, kálium-klorid és kálium-cianid lúgos oldatával [90, 91]:



(40)

Bár a reakció lassú, szelektív és jó hozamú. Intermedierként a $HCo(CN)_5^{3-}$ tételezhető fel, melyet a fázis-transzfer katalizátor stabilizál és a szerves fázisba juttat. Hasonló módszerrel α,β-telítetlen ketonok is hidrogénezhetők. Ígéretes módszert publikáltak a közelmúltban aromás vegyületek hidrogénezésére [92]:



(41)

Az igen enyhe körülmények között végrehajtható reakció sebessége és szelektivitása is nagymértékben függ a gyűrű szubsztituensétől. Hasonló körülmények között katalizátorként $RhCl_3$ is használható aromások, acetilének és olefinek hidrogénezésére [93].

* A reakció mechanizmusának részleteit az előadás elhangzása után tisztázták [86].

Egyéb reakciók

Allil-alkoholok kitűnő hozammal izomerizálhatók karbonilvegyületekké ródium(I) komplexek jelenlétében. Bár a reakció (jó hozammal) fázis-transzfer katalizátor alkalmazása nélkül is végbemegy, az utóbbi használata közel kvantitatív kitermelést biztosít [94]. Katalizátorként μ_3-oxo-ruténium-triacetát is használható; az átlagos hozamok és magas hőmérséklet miatt a reakció inkább elméleti érdekességű [95].

α,β-telítetlen ketonok fenilezése végrehajtható átmenetifém-katalizátor jelenlétében:

$$\mathrm{Ph{-}CH{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_2{-}CH_3} \xrightarrow[\substack{3N\ HCl,\ CH_2Cl_2 \\ Bu_4N^+Cl^-}]{PhHgCl,\ PdCl_2} \mathrm{Ph_2CH{-}CH_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_2{-}CH_3} \qquad (42)$$

Fenilezőszerként tetrafenil-ón is alkalmazható, a reakció azonban csak kétszeresen szubsztituált olefinek esetében játszódik le [96].

Várható fejlődési irányok

A sok — és évente növekvő számú — publikáció egyértelműen jelzi a fázis-transzfer katalízis térhódítását az átmenetifém-komplexek kémiájában. A leírt példák — különösen az utóbbi 3—4 év eredményei — sejtetni engednek néhány fejlődési-fejlesztési irányt a kémia e területén.

A fázis-transzfer katalízis szerveskémiai alkalmazásának lehetőségei az új módszerek, pl. többfázisú katalízis kifejlesztésével jelentősen bővültek. Várható e módszerek „betörése" az átmenetifém-kémia területére is. Ennek segítségével elvileg elérhető a fém és a fázis-transzfer katalizátor regenerálása. Nagyon valószínű, hogy a fázis-transzfer katalizátorok területén lezajlott és zajló intenzív fejlődés is érezteti hatását.

Természetesen növekedni fog azon reakciók száma is, melyek csak fázis-transzfer körülmények között valósíthatók meg, tehát amelyek nem egy már ismert homogénkatalitikus reakció vagy szintézis jobb hozamú, kényelmesebb fázis-transzfer változatai.

A komplexek szintézisében nagy jelentőségű lehet az átmenetifémhez kapcsolt fázis-transzfer katalizátorokkal elért „belső" transzfer és stabilizáció. E jelenségnek ezideig csak szórványos példái ismertek. Jelentősnek ítélhető meg a fázis-transzfer katalizátoroknak a második koordinációs szféra kialakításában játszott szerepe is.

Végül várható és feltételezhető az ipari érdeklődés fokozódása és az esetleges ipari alkalmazás.

A szövegben előforduló rövidítések

Q vagy Q^+X^-: a fázis-transzfer katalizátor általános rövidítése
PPN^+: u-nitrido-bis-trifenilfoszfin kation
TEBA: Benzil-trietil-ammónium klorid (Makosza-katalizátor)
18-crown-6: 1,4,7,10,13,16 hexaoxa-ciklooktadekán
15-crown-6: 1,4,7,10,13 pentaoxa-ciklopentadekán

Összefoglalás

Napjaink dinamikusan fejlődő módszerének, a fázis-transzfer katalízisnek az átmenetifém-kémiában betöltött szerepét foglaltuk össze. E módszer szerves- és komplexkémiai szintézisbeli alkalmazási példáit tekintettük át, különös tekintettel az átmenetifém- és homogénkatalitikus reakciókra.

Summary

The role of PTC method in the chemistry of transition metals regarding the applicability of this dinamically developing technics in the organic and organometallic synthesis is reviewed. The mechanism of some important homogeneous and PT catalytic methods is discussed.

IRODALOM

1. Simándi László, Pályi Gyula hozzászólása
2. Starks, C. M., Liotta, C.: Phase Transfer Catalysis. Academic Press, New York, 1978
3. Weber, W. P., Gokel, G. W.: Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis. Springer Verlag, Berlin, 1977
4. Dehmlow, E. V., Dehmlow, S. S.: Phase Transfer Catalysis. Verlag Chemie, Weinheim, 1980
5. Montanari, F., Landini, D., Rolla, F.: Topics Curr.Chem. *101*, 147 (1982)
6. Tőke, L., Szabó, G. T.: Magy.Kém.Lapja *35*, 303 (1980)
7. Cassar, L.: Phase Transfer Catalysis. In: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. Tsutsui, M., and Ugo, R. eds. Plenum Press Publishing Corp., New York, 1977
8. Cassar, L.: Ann. N. Y. Acad. Sci 208 (1980)
9. Alper, H.: Adv. Organometal. Chem. *19*, 183 (1981)
10. ld. pl. [9], [11], [54], [55].
11. Alper, H., Damude, L. C.: Organometallics *1*, 579 (1982)
12. Dehmlow, E. V.: Z.Naturforsch. B. *37*, 1216 (1982)
13. Stevens, R. E., Gladfelter, W. L.: Inorg.Chem. *22*, 2034 (1983)
14. Darensbourg, D. J., Rokicki, A.: Organometallics *1*, 1685 (1982)
15. Gibson, D. H., Ahmed, F. U., Phillips, K. R.: Organometallics *1*, 679 (1982)
16. Gibson, D. H., Ahmed, F. U., Phillips, K. R.: J.Organomet.Chem. *206*, C17 (1981)
17. Alper, H., Des Abbayes, H., Desroches, D.: J.Organomet.Chem. *121*, C31 (1976)
18. Gibson, D. H., Hsu, W. L., Lin, D. S.: J.Organomet.Chem. *172*, C7 (1979)
19. Gibson, D. H., Hsu, W. L., Ahmed, F. U.: J.Organomet.Chem. *215*, 379 (1981)
20. Gibson, D. H., Hsu, W. L., Steinmetz, A. L., Johnson, B. V.: J.Organomet.Chem. *208*, 89 (1981)
21. Bhaduri, S., Sharma, K. S.: J.Organomet.Chem. *218*, C37 (1981)
22. Hui, K. Y., Shaw, B. L.: J.Organomet.Chem. *124*, 262 (1977)
23. Darensbourg, D. J., Baldwin, B. J., Froelich, J. A.: J.Am.Chem.Soc. *102*, 4688 (1980)
24. Darensbourg, D. J., Froelich, J. A.: J.Am.Chem.Soc. *100*, 338 (1978)
25. Darensbourg, D. J., Rokicki, A., Kudaroski, R.: Organometallics *1*, 1161 (1982)
26. Fakley, M. E., Pidcock, A.: J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1444 (1977)
27. Hyde, E. M., Shaw, B. L., Shepherd, I.: J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1696 (1978)
28. McLain, S. J.: J.Am.Chem.Soc. *105*, 6355 (1983)
29. Dowell, J., Kuksis, A., May, C. J., Nyburg, S. C., Smith., S. J.: J.Am.Chem.Soc. *103*, 5941 (1981)

30. Okano, T., Yamamoto, M., Noguchi, T.: Chem.Lett. 977 (1982)
31. Colquhoun, H. M., Lewis, D. F., Stoddart, J. F., Williams, D. J.: J.Chem.Soc. Dalton Trans. 607 (1983)
32. Salisova, M., Alper, H.: Angew.Chem.Int.Ed.Eng. *18*, 792 (1979)
33. Imyanitov, N. S., Kuvaev, B. E.: Z.Obshcs.Khim. *53*, 1686 (1983)
34. Tasi, M., Pályi, G.: XI. Int.Conf.Organometal.Chem., Callaway Gardens (USA) oct. 10—14, 1983. Abst. p. 140.
35. Alemagna, A., Delbuttero, P., Gorini, C., Landini, D., Licandro, E., Maiorana, S.: J.Org.Chem. *48*, 605 (1983)
36. Alper, H., Amarantuga, S.: Tetrahedron Lett. *21*, 1589 (1980)
37. Id. [2], p. 298—302
38. Cainelli, G., Cardillo, G., Orena, M., Sandri S.: J. Am.Chem.Soc. *98*, 6737 (1976)
39. Cardillo, G., Giamecian, G., Sandri, S.: Tetrahedron Lett. *17*, 3985 (1976)
40. Cardillo, G., Orena, M., Sandri, S.: J.Chem.Soc.Chem.Commun. 190 (1976)
41. Hutchins, R. D., Natale, N. R., Cook, W. J., Ohr, J.: Tetrahedron Lett. *18*, 4167 (1977)
42. Dimroth, K., Tüncher, W.: Synthesis 339 (1977)
43. Des Abbayes, H., Alper, H.: J.Am.Chem.Soc. *99*, 98 (1977)
44. Alper, H., Desroches, D., Des Abbayes, H.: Angew.Chem.Int.Ed.Eng. *16*, 41 (1977)
45. Wada, F., Ishihara, R., Kamohara, Y., Matsuda, T.: Bull.Chem.Soc. Jpn. *52*, 2959 (1979)
46. Kimura, Y., Tomita, Y., Nakanishi, S., Otsuji, Y.: Chem.Lett. 321 (1979)
47. Alper, H., Paik, H. N.: J.Am.Chem.Soc. *100*, 508 (1978)
48. Alper, H., Sibtain, F., Heveling, J.: Tetrahedron Lett. *24*, 5329 (1983)
49. Alper, H., Heveling, J.: J.Chem.Soc.Chem.Commun. 365 (1983)
50. Hieber, W., Beck, W., Lindner, E.: Z.Naturforsch.B. *16*, 229 (1961)
51. Suzuki, A., Nakata, T., Tanaka, W.: Japán szabadalom 7010126 (1970)
52. Joó, F., Tóth, Z.: Kém.Közl. *55*, 353 (1981)
53. Joó, F., Tóth, Z.: J. Mol.Catal. *8*, 369 (1980)
54. Cassar, L., Foa, M.: J.Organomet.Chem.*121*, C15 (1977)
55. Alper, H., Des Abbayes, H.: J.Organomet.Chem. *121*, C11 (1977)
56. Des Abbayes, H., Buloup, A., Tanguy, G.: Organometallics *2*, 1730 (1983)
57. Galamb, V., Alper, H.: J.Chem.Soc.Chem.Commun. 88 (1983)
58. Des Abbayes, H., Buloup, A.: J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1090 (1978)
59. Francalanci, F., Foa, M.: J.Organomet.Chem. *232*, 59 (1982)
60. Francalanci, F., Gardano, A., Abis, L., Fiorani, T., Foa, M.: J.Organomet.Chem. *243*, 87 (1982)
61. Alper, A., Logbo, K. D., Des Abbayes, H.: Tetrahedron Lett. *18*, 2861 (1977)
62. Gambarotta, S., Alper, H.: J.Organomet.Chem. *194*, C19 (1980)
63. Brunet, J. J., Sidot, C., Caubere, P.: Tetrahedron Lett. *22*, 1013 (1981)
64. Brunet, J. J., Sidot, C., Caubere, P.: J.Org.Chem. *48*, 1919 (1983)
65. Alper, H., Currie, J. K., Des Abbayes, H.: J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1154 (1976)
66. Alper, H., Currie, J. K.: Tetrahedron Lett. *20*, 2665 (1979)
67. Alper, H., Petrignani, J.-F.: J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1154 (1983)
68. Gambarotta, S., Alper, H.: J.Organomet.Chem. *212*, C23 (1981)
69. Tanguy, G., Weinberger, B., Des Abbayes, H.: Tetrahedron Lett. *24*, 4005 (1983)
70. Foa, M., Cassar, L.: Gazz.Chim.Ital. *109*, 619 (1977)
71. Cassar, L., Foa, M., Gardano, A.: J.Organomet.Chem. *121*, C55 (1976)
72. Alper, H., Hashem, K., Heveling, J.: Organometallics *1*, 775 (1982)
73. Galamb, V., Alper, H.: Transition Met.Chem. *8*, 271 (1983)
74. Galamb, V., Alper, H.: Tetrahedron Lett. *24*, 2965 (1983)
75. Galamb, V., Gopal, M., Alper, H.: Organometallics *2*, 801 (1983)
76. a) Heck, R. F.: Adv.Organometal.Chem.Ser. *4*, 243 1966 b) Galamb, V., Pályi, G.: J.Chem.Soc.Chem.-Commun. 487 (1982)
77. Cassar, L., Foa, M., Montanari, F., Marinelli, G. P: J.Organomet.Chem. *173*, 335 (1979)
78. Yamamura, K., Murahashi, S. I.: Tetrahedron Lett. *18*, 4429 (1977)
79. Foa, M., Santi, R., Garavaglia, F.: J.Organomet.Chem. *203*, C29 (1981)
80. a) Starks, C. M., Washecheck, P. H.: US Patent 3, 547, 962 (1970) b) Napier, D. R., Starks, C. M.: US Patent 3, 992, 432 (1976) c) Johnson, M. A., Washecheck, P. H., Yang, K., Starks, C. M.: US Patent 3, 650, 918 (1972)

81. Foglia, T. A., Barr, P. A., Malloy, A. J.: J.Am.Oil Chem.Soc. *54*, 858A (1977)
82. Januszkiewicz, K., Alper, H.: Tetrahedron Lett. *24*, 5159 (1983)
83. Januszkiewicz, K., Alper, H.: Tetrahedron Lett. *24*, 5163 (1983)
84. Guilmet, E., Meunier, B.: Tetrahedron Lett. *21*, 4449 (1980)
85. Guilmet, E., Meunier, B.: Tetrahedron Lett. *24*, 2449 (1982)
86. Rasenberg, A. S., Nolte, R. J. M., Drenth, W.: Tetrahedron Lett. *25*, 789 (1984)
87. Venturello, C., Alneri, E., Ricci, M.: J.Org.Chem. *48*, 3831 (1983)
88. Hallgren, J. E., Lucas, G. M.: J.Organomet.Chem. *212*, 135 (1981)
89. Alper, H., Hashem, K., Gambarotta, S.: Can.J.Chem. *58*, 1599 (1980)
90. Reger, D. L., Habib, M. M.: Adv.Chem.Ser. *173*, 43 (1979)
91. Reger, D. L., Habib, M. M., Fauth, D. J.: Tetrahedron Lett. *20*, 115 (1979)
92. Januszkiewicz, K. R., Alper, H.: Organometallics *2*, 1055 (1983)
93. Blum, J., Amer, I., Zoran, A., Sasson, Y.: Tetrahedron Lett. *24*, 4139 (1983)
94. Alper, H., Hashem, K.: J.Org.Chem. *45*, 2269 (1980)
95. Sasson, Y., Zoran, A., Blum, J.: J.Mol.Catal. *6*, 289 (1979)
96. Cacchi, S., La Torre, F., Misiti, D.: Tetrahedron Lett. *20*, 4591 (1979)

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

A HIDROGÉNEZŐ KÉNMENTESÍTÉS KATALIZÁTORAI ÉS HATÁSMECHANIZMUSUK

DOBROVOLSZKY ANDRÁSNÉ, NAGY ZOLTÁN, PAÁL ZOLTÁN
TÉTÉNYI PÁL, az MTA rendes tagja

(MTA Izotóp Intézete, Budapest)

1. Bevezetés

1.1. A katalitikus hidrogénező kénmentesítés

A kőolajokban és a kőolajtermékekben a szénhidrogénmolekulákon kívül — a kőolaj eredetétől függően — heteroatomot (kén, nitrogén, oxigén) tartalmazó vegyületek és nyomokban különböző fémek is megtalálhatók. Viszonylag nagyobb mennyiségük és rendkívül kedvezőtlen tulajdonságaik miatt általában a szerves kénvegyületek jelentik a legnagyobb problémát. Ezek kellemetlen szagukon kívül mérgezik a másodlagos feldolgozás (reformálás, izomerizálás) katalizátorait, csökkentik a motorhajtóanyagok stabilitását, kedvezőtlenül befolyásolják azok égési tulajdonságait. Feldolgozáskor, illetőleg elégetéskor jelentős korróziós problémákat is okoznak, és égéstermékeik károsítják a környezetet, ezért ezeket a vegyületeket, illetve heteroatomjaikat a kőolajfeldolgozás során el kell távolítani. Mivel a katalitikus reformálás olcsó hidrogénforrást képvisel, a kén eltávolítására a különböző nyersanyagokból és termékekből (ásványolajpárlatokból és -maradékokból, kéntartalmú földgázokból és petrolkémiai intermedierekből) a katalitikus hidrogénező kénmentesítés az egyik legelterjedtebb technológia. Angol nevének (hydrodesulfurization) rövidítésével az eljárást a következőkben HDS-sel jelöljük.

Előnyei:

— a termékhozam megközelíti a 100%-ot, mivel arra törekszünk, hogy csak a kénatomokat távolítsuk el H_2S és a megfelelő szénhidrogén keletkezése közben;

— nagytisztaságú kén lehet előállítani a kénhidrogén tartalmú gázból (a kénhidrogénben dús lefúvatott gázból a H_2S-t kinyerik és Claus-üzemben tiszta ként nyernek ki);

— a kénmentesítés során a keletkező egyes könnyebb termékeket (pl. benzotiofénből etilbenzol) desztillációval el lehet különíteni és pl. oktánszámnövelő keverőkomponensekként lehet felhasználni;

— rugalmas technológia: kevéssé érzékeny a nyersanyag változásaira.

1.2. A hidrogénező kénmentesítésnél lejátszódó reakciók

A szerves kénvegyületek stabilitása az alábbi sorrend szerint csökken:

tiofének > tiofánok > szulfidok > merkaptánok

A reakciók alapja a szerves kénvegyületek C—S kötésének hidrogén atmoszférában, katalizátoron végbemenő felhasítása a megfelelő szénhidrogén és kénhidrogén keletkezése közben.

A következő reakciók játszódhatnak le:

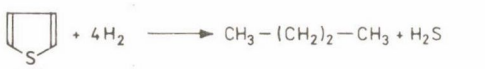
$$R—SH + H_2 \rightarrow R—H + H_2S \qquad (1)$$

merkaptán

$$R—S—R' + 2H_2 \rightarrow R—H + R'—H + H_2S \qquad (2)$$

szulfid

diszulfid



tiofén

alkil-benzo-tiofén

A kénmentesítési reakciókon kívül a reakciókörülményektől függően más reakciók — izomerizálás, hidrogénezés (aromások és olefinek telítődése) hidrokrakkolás és kondenzáció — is lejátszódhatnak, sőt nyersolajok és maradékok esetében a nyomokban jelenlévő fémvegyületek redukciója is végbemegy. A felsorolt reakciók exoterm hőszínezetűek, a reakcióhő jóval kisebb, mint a telítetlen vegyületek esetében.

Katalizátorként leginkább alumínium-oxid vagy alumínium-oxid/szilícium-dioxid hordozóra felvitt kobalt-, molibdén-, nikkel-, vas- és wolfram-oxidok különböző kombinációi terjedtek el. Kénvegyületekkel érintkezve e katalizátorok részben vagy teljesen szulfidokká alakulnak. Az átmeneti fémek szulfidjainak katalitikus aktivitására ásványi szenek hidrogénezésében (ahol részben heteroatomot tartalmazó policiklusok hidrogénfelvétellel járó bontása volt a fő reakció) magyar tudós, VARGA JÓZSEF mutatott rá elsőnek [1].

A hidrogénező kéntelenítés mechanizmusát és katalizátorait napjainkban nagy intenzitással vizsgálják. Mégsem beszélhetünk egyik területen sem végleges, mindenki által elfogadott megállapításokról. Az utóbbi években megjelent irodalmi összefoglalók közül meg kell említeni MASSOTH [2], ZDRAZIL [3] és GRANGE [4] műveit.

2. Kéntelenítő katalizátorok

2.1. Kéntelenítő katalizátorok laboratóriumi előállítása

A kereskedelmi forgalomban lévő kéntelenítő katalizátorok gyakorlatilag minden igényt kielégítenek és könnyen beszerezhetők. A kutatómunkához mégis nélkülözhetetlen a laboratóriumi készítésű katalizátor olyan vizsgálatokban, amelyeknek célja a katalitikus aktivitás és a készítési mód vagy az összetétel stb. közötti összefüggés keresése.

Noha az ipari katalizátorok pontos összetételéről általában nem állnak rendelkezésre adatok, feltételezhető, hogy az aktivitásért maguk a szulfidált fémek a felelősek. Ezt a feltevést alátámasztja az a megfigyelés, hogy a laboratóriumban előállított szulfidált katalizátorok viselkedése nagyon hasonlít az iparban használt katalizátorhoz, és valószínű, hogy a felületi aktív speciesek is mindkettőben ugyanazok [5]. XPS mérések szerint mind az ipari, mind a laboratóriumi szulfidált Co—Mo/Al_2O_3 katalizátorban kimutatható MoS_2 jelenléte [6].

Kezdetben egyfémes HDS katalizátorokat használtak, de hamarosan megjelentek a VI. és a VIII. csoport fémeit tartalmazó kétkomponensű rendszerek, valamilyen oxidhordozón eloszlatva vagy hordozó nélküli tiszta formában. A leggyakoribb a Co—Mo, Ni—Mo, W—Mo összetétel; ezek közül a Co—Mo katalizátort vizsgálták legrészletesebben. Az ott kapott adatok többnyire más összetételű rendszerekre is átvihetők.

A hordozó nélküli katalizátorok tanulmányozása [7, 8] — annak ellenére, hogy iparban ez ideig nem használatosak — rendkívül fontos, ugyanis a hordozó kiiktatásával leegyszerűsödik a katalitikus rendszer.

A laboratóriumi előállítási módokat nehéz összefüggő rendszerbe foglalni, mivel a különböző módszerek egymást átfedhetik és egyaránt használhatók hordozós, ill. hordozó nélküli katalizátorok készítésére.

Katalizátor készítésére az alábbi módszereket használják:

1. Oldatból történő lecsapás savas [9], ill. lúgos [10] közegben, esetleg kéntartalmú lecsapószerrel [11, 12];

2. Tiosók bontása reduktív hőbontással [15, 16];

3. Hidroxidok keverékének szulfidálása [17];

4. Nitrátok szulfidálása [13];

5. Impregnálás. Mivel ez a leggyakrabban használt módszer, érdemes vele kicsit bővebben foglalkozni.

Az alapanyagok oldatával

a) kész, kristályos szulfidot (MoS_2) [13]

b) vagy valamilyen oxid hordozót [13, 14, 18] (esetleg aktív szenet) impregnálnak [19, 20].

Attól függően, hogy a hordozót milyen módon impregnáljuk, több módszert különböztethetünk meg:

A) Egykomponensű katalizátor készítése:

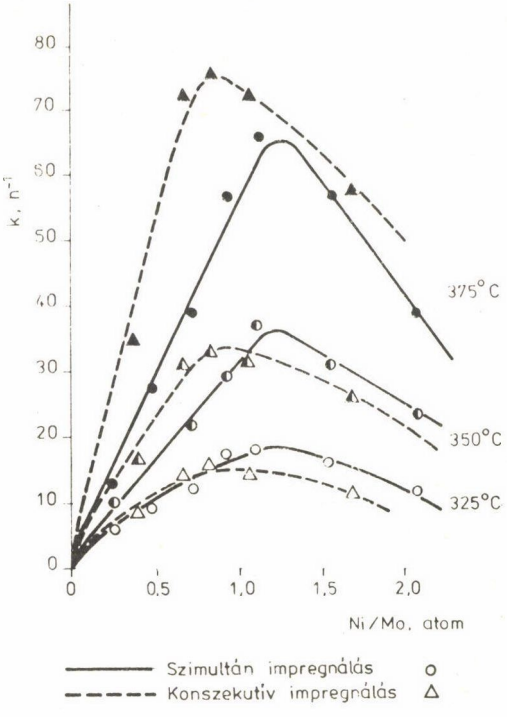
a) egyszeri impregnálás: az egykomponensű oldatot egyszer viszik fel a hordozóra [13, 14, 16, 18];

b) többszöri impregnálás: egykomponensű oldattal kétszer, vagy többször impregnálják a hordozót, a felvitelek között szárítanak és kalcinálnak is [14].

B) Kétkomponensű katalizátor készítése:

a) koimpregnálás (szimultán) a két komponenst egy közös oldatból viszik fel [13, 21];

b) egymás utáni (konszekutív) impregnálás [14, 16, 21, 22, 23]. Az előző módszernél lassúbb, mégis gyakran találkozni vele. A hordozóra először a Mo-t, majd



1. ábra

a Co-t viszik fel. A felvitelek között szárítás és kalcinálás van. Régebben nem tulajdonítottak jelentőséget a sorrendnek, de ennek újabb kutatások szerint meghatározó szerepe van a katalizátor aktivitására [24].

A kétféle módszerrel kapott katalizátor aktivitásának különbségére példát mutat be az 1. ábra.

A fém felvitele megoldható:

i) Egyensúlyi adszorpcióval [21, 26]

Olyan oldatot használnak, amelyben az impregnáló anyag feleslegben van és ezt többször megismétlik.

ii) Pórustérfogat feltöltő (pore filling) módszerrel [19, 20, 24]

A pórustérfogatnak megfelelő mennyiségű oldószerben oldják a fémsókat. Nagyon fontos, hogy az Al_2O_2 hordozó tiszta legyen, mert ha szennyezéseket, pl. Ca-t tartalmaz, a pórusok bejáratára kiválhatnak a fémkomponensek és megakadályozzák az oldat mélyebbre jutását.

Jó katalizátornak az tekinthető, ahol a komponensek jól diszpergált felületi fázist alkotnak, és lehetőleg ne diszkrét, ún. tömbi vegyületek formájában legyenek jelen.

Hordozós katalizátorok esetén, ha nagy a Mo-tartalom, a monoréteg mellett $Al_2(MoO_4)_3$ és tömbi MoO_3 keletkezhet. Pott [29] szerint az $Al_2(MoO_4)_3$ keletkezése elkerülhető, ha valamilyen nedves impregnálási módszert használunk.

A tömbi MoO_3 mennyisége nő a hordozón levő Mo tömegével [27]. Ez két módon küszöbölhető ki: egyrészt kevesebb Mo felvitelével, másrészt lúgos (ammóniás, vagy aminos) közegben végzett impregnálással, ugyanis ezen a pH-n azonos tömegű fémből kevesebb tömbi MoO_3 keletkezik [30].

Néhány szennyező elem, mint a Ca, növelheti a tömbi MoO_3 tartalmat [31].

SiO_2 hordozón az Al_2O_3-hoz viszonyított gyengébb Mo—SiO_2 kölcsönhatás miatt [32] (lásd a 2.2. fejezetet), $CoMoO_4$ keletkezhet.

Az Al_2O_3 hordozós katalizátor aktivitását elsősorban a Co/Mo arány határozza meg [24]. Kis Co promotor koncentráció mellett a katalizátor HDS aktivitása alacsony, közepes értéknél növekszik, nagy Co-tartalomnál újból kicsi a katalitikus aktivitás, mivel a Co-ból új fázis, Co_9S_8 keletkezhet, ami a HDS reakcióban inaktív [14] (lásd az 1. ábrát).

Spinell-szerkezetű, tömbi Co_3O_4 és $CoAl_2O_4$ is keletkezhet Al_2O_3-hordozón, 1,5 atom%-nál nagyobb Co-tartalom esetén [33]. Ha a Co beépül az Al_2O_3 rácsba, katalitikus szempontból elvész. Ezt a helyes impregnálási sorrenddel és a Co redukciójának elősegítésével próbálják elkerülni [34]. A katalizátort elkészülte után általában szobahőmérsékleten szárítják, de az oldószer magasabb hőmérsékleten [26] és vákuumban [21] is eltávolítható.

Al_2O_3 hordozóra impregnált mintáknál a szárítást követő művelet a kalcinálás. Általában 450—500 °C-on végzik áramló levegőben, legalább két órán keresztül. Többszöri [14] ill. konszekutív [21] impregnálási módszernél az egyes lépések közé szárítást és kalcinálást is közbeiktathatnak. 535 °C-nál magasabb kalcinálási hőmérsékleten $Al_2(MoO_4)_3$ válik ki [27]. A hőmérséklet növekedésével nő a káros $CoAl_2O_4$ koncentrációja is [28].

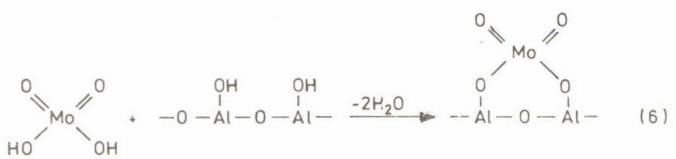
2.2. A hordozóhatás

A közleményekben leggyakrabban Al_2O_3 hordozóval találkozunk, ritkábban SiO_2-vel, aktív szénnel és ηAl_2O_3-dal.

Az Al_2O_3-ra impregnált Mo só szárítás és kalcinálás után oxiddá alakul. Különböző felületi speciesek alakulnak ki, amelyekben a Mo és az Al-oxid közötti kapcsolat egyelőre még nem teljesen tisztázott. A helyzetet bonyolítja, ha Co vagy más promotor-atom is jelen van.

IR vizsgálati eredmények [35] szerint a Co—Mo közti kölcsönhatás erősségét elsősorban a hordozó jellege határozza meg. SiO_2-on eloszlatott Co—Mo fázisban a Mo helyzetét a Co jelenléte erősen befolyásolja, míg Al_2O_3 esetén alig. Ebből az a következtetés vonható le, hogy az Al_2O_3-val a Mo erősebb kapcsolatot létesít, mint SiO_2-vel. Al_2O_3 hordozós katalizátorok EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) mérési eredményei [36], CASTELLAN [32] és GAJARDO [37] vizsgálatai is ezt mutatják.

DUFAUX [38] szerint kalcinálás során a következő reakció megy végbe:

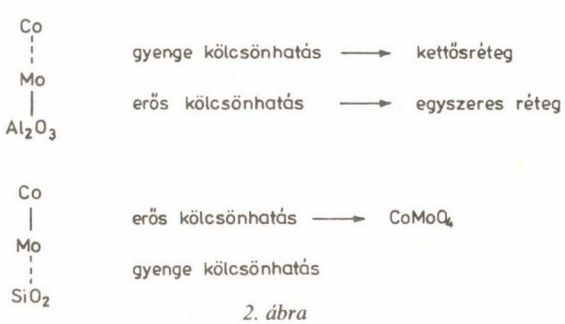


(6)

A fentieket P. GRANGE [4] nyomán a 2. ábra szemlélteti. Az Al_2O_3-n jól diszpergált „CoMo" aktív komplex olyan kettősréteget alkot, amelyben a Mo(VI) a hordozón helyezkedik el és Co(III) borítja. A Co diszperzitását a Mo növeli.

A Co beépülését az Al_2O_3 rácsába Mössbauer emissziós spektroszkópiás (MES) technikával sikerült bizonyítani (14). A katalizátort ^{57}Co izotóppal jelezték, ez ^{57}Fe-sá bomlik, aminek vegyérték- és spinállapota Mössbauer spektroszkópiával mérhető.

Aktívszén mint a HDS katalizátorok hordozója ritkábban szerepel a közleményekben. A feltehetően gyengébb fém-hordozó kölcsönhatás miatt jól használható a különböző fémek tiofén HDS reakciójában mutatott katalitikus aktivitásának összehasonlítására [19].



2. ábra

BREYSSE és mtsai. [20] szerint az aktív C és Al_2O_3 hordozókra felvitt Co—Mo-ból kialakuló aktív Co—Mo—S fázis keletkezésében nem játszik meghatározó szerepet a hordozó, mivel mindkettőn keletkezett, sőt jelenlétét hordozó nélküli katalizátorban is kimutatták.

2.3. A különböző katalizátorállapotok sajátságai

2.3.1. Az oxidforma

Az Al_2O_3 hordozóra leggyakrabban ammónium-paramolibdát $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ vizes oldatából választják le a molibdént. A molibdén a paramolibdát ionban oktaéderes (O) koordinációjú, de a katalizátor készítése során a szárítás után tetraéderes (T) koordinációjú lesz [39]:

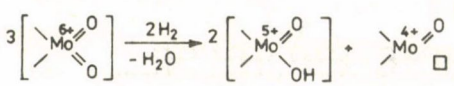
$$Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O \rightarrow 7MoO_4^{2-} + 8H^+ \qquad (7)$$

Az MoO_4^{2-} (T) szerkezet és a hordozó kölcsönhatása $Al_2(MoO_4)_3$-ot eredményez. Ez a szerkezet magas hőmérsékletű kalcinálás során MoO_3 és Al_2O_3 elegyére bomlik [40]. A MoO_3 túlnyomórészt Mo(O) szerkezetű, amelynek mennyisége a katalizátor Mo-tartalmának növelésével nő. A Mo(O) species felületi komplex vagy „tömbi" MoO_3 formájában lehet jelen a hordozón.

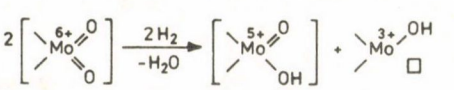
Co/Al_2O_3 katalizátor készítésekor, a szárítás után a kobalt oktaéderes koordinációjú, a kalcinálás után pedig mind a Co^{2+}(O), mind a Co^{2+}(T) jelen van. 1—2 tömeg% Co-tartalom felett elkülönült Co_3O_4 fázis dominál, ami elsősorban a Co^{2+}(O)-ból keletkezik.

A Co_3O_4 megjelenése után a kobalt-tartalom növelésével a Co^{2+}(O) relatív mennyisége nő. Ha a katalizátor molibdént is tartalmaz, akkor a Co_3O_4 képződéséhez 3—4 s% Co-tartalom is szükséges.

Ez a katalizátor készítésétől, a fémek felvitelétől is függ. A Co—Mo közti kölcsönhatás a prekurzor állapotú $CoMoO_4$ képződését eredményezi. RATNASAMY [41] szerint a kobalt jelenléte megnöveli az Mo^{6+}(O) redukálhatóságát. A következőképpen mehetnek végbe ezek a reakciók:



(8)



(9)

LOPEZ AGUDO és mtsai. [25] Ni—Mo/Al_2O_3 katalizátorokat vizsgáltak DRS-val (Diffuse Reflectance Spectroscopy). A katalizátorokat szimultán (S) és kétlépéses (D) impregnálással készítették el. A (D)-sorozatban a Ni^{2+}-ionok nagyobb arányban

voltak oktaéderes koordinációban, mint az (S)-szériában. $NiMoO_4$ és $NiAl_2O_4$ jelenlétét mindegyik katalizátor esetében kimutatták. A Ni—Mo/Al_2O_3 katalizátorban a Ni^{2+}-ionok több tetraéderes helyet foglalnak el, mint egy hasonló Ni-tartalmú egyfémes hordozós katalizátor esetében. Ezt a Mo polarizáló hatásával magyarázták [25]. Az oxidformájú katalizátorokon kétfajta molibdátot különböztettek meg. A tetraéderes monomer forma kapcsolódik erősebben a hordozó felületéhez. A polimer (vagy oktaéderes) forma a katalizátor kalcinálása után képződik, ez az aktív szulfid fázis prekurzora.

Co—Mo/SiO_2 és Co—Mo/Al_2O_3 hordozós katalizátorokon a kobalt és a molibdén állapotát NO adszorpcióval is tanulmányozták. Az adszorpció jellegét IR spektroszkópiával mérték [35]. A kalcinálás után a kobalt fő tömegében Co_3O_4 formában van jelen. (A CoO csak a 703 K feletti kalcinálás után vált fő fázissá.) A Co_3O_4 normális spinell-szerkezetet mutatott, amelyben a kétértékű kobalt tetraéderes helyzetben, a háromértékű kobalt pedig oktaéderes helyzetben van.

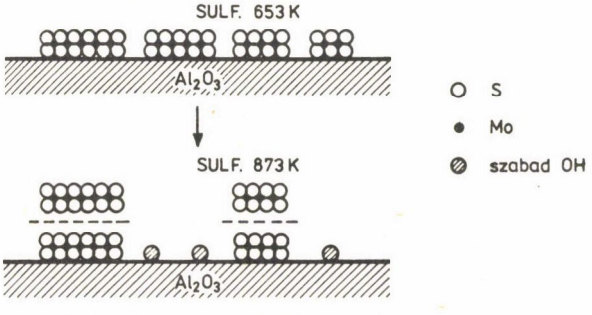
2.3.2. Redukált, szulfidált katalizátor forma

A katalizátor aktiválása a redukálást és szulfidálást foglalja magába. Sajnos, a felületi aktív speciesek szerkezetéről máig sincs egységes elképzelés.

A szulfidálást megelőzheti a 400—500 °C-on tiszta H_2 áramban végzett redukció. Ez oxigénvesztést, hidrogén beépülést és a Mo vegyértékének csökkenését okozza. XPS mérések szerint [42] redukció után a Mo 6+, 5+, 4+ oxidációs állapotban is jelen lehet. Arányuk a redukció hőmérsékletétől és idejétől függ.

Co/Al_2O_3 esetén a hordozó felületén nincsenek OH-csoportok. Mo/Al_2O_3 és Co—Mo/Al_2O_3 esetekben a katalizátorok oxid és szulfid formáján is vannak OH csoportok. A katalizátorok nagy diszperzitása csak a magas (873 K) hőmérsékletű szulfidálás következtében csökken le, a MoS_2 aggregálódik, és az Al_2O_3 felületén szabad OH csoportok jelennek meg. Ez sematikusan a 3. ábrán látható.

Boreszkov és munkatársai Mo^{5+} ionspeciestől származó ESR jelet észleltek Mo/Al_2O_3 katalizátorok vizsgálata során [43]. Co—Mo/Al_2O_3 vagy Ni—Mo/Al_2O_3 redukált formája kisebb jelet szolgáltat, mint a Mo/Al_2O_3-é [38].



3. ábra

TOPSØE és mtsai. [13, 14] Al_2O_3, SiO_2 és aktívszén hordozóra felvitt Co—Mo katalizátorokat vizsgáltak Mössbauer emissziós spektroszkópiával (MES). A Co—Mo—S felületi fázist találták katalitikusan aktívnak a HDS reakciókban. Az Al_2O_3 hordozón a Co—Mo—S fázisban egyréteges MoS_2-szerű szerkezetet valószínűsítettek, míg hordozómentes esetben többrétegű tömbi MoS_2-t. [45, 46]. A MES értékeket katalitikus aktivitási értékekkel is összevetették. A Co_9S_8 és a Co—Mo—S fázis mennyiségi eloszlásának hatását vizsgálták a katalitikus aktivitás szempontjából. Feltételezik [45], hogy hordozómentes katalizátorok esetében is valamely Co—Mo—S fázis fejti ki a katalitikus hatást, mivel a hordozómentes katalizátorokon jelenlevő Co-tartalmú fázisokat a hordozós katalizátorok vizsgálata során is sikerült kimutatniuk.

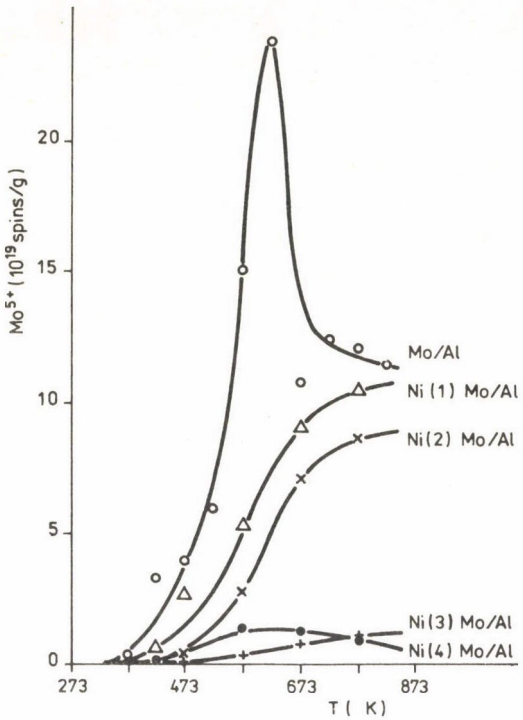
HSP (Homogeneous sulfide precipitation) [12] módszerrel készített katalizátornál 0,25 fölötti Co/Mo atomaránynál már megjelenik a Co_9S_8 fázis is. MES technikával megadható a különböző Co-fázisokban a kobalt eloszlása mennyiségileg is.

CM (Co-maceration) [11] módszerrel készített katalizátoroknál 0,15 fölötti atomaránynál már megjelenik a katalitikusan nem aktív Co_9S_8 és ez lesz a leggyakoribb fázis is. A Co/Mo atomarány 0,5-ig való növelése a BET felület értékét nem változtatta. Sikerült bizonyítaniuk, hogy a promotor Co-atom mennyiségének növekedése a Co—Mo—S fázisban egyértelműen a katalitikus aktivitás növekedéséhez vezetett (5. ábra). Ezek után már világos, hogy a CM módszerrel készített katalizátor miért sokkal kevésbé aktív, mint a HSP-vel készítettek, hiszen Co:Mo $=0{,}15$ atomaránynál (CM módszer) a Co-nak már több mint a 90%-a a Co_9S_8-ként van jelen, és ez nem csökken az atomarány növelésével sem.

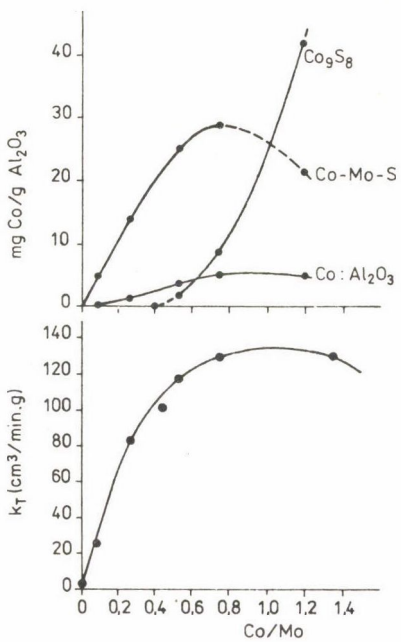
A Co-nak a Mo redukciójában betöltött szerepéről egyenlőre még nem alakult ki egységes nézet. GISSY és mtsai. [47] vizsgálataiból az derült ki, hogy a Co elősegíti a Mo-oxid redukcióját, a Mo pedig gátolja a kobalt-oxid fémkobalttá történő átalakítását. Ha a redukciót H_2O jelenlétében végzik, a MoO_3 részben MoO_2-vé alakulhat, ez pedig rendkívül nehezen redukálható és szulfidálható [48]. A Co-oxid meggyorsítja a MoO_3 redukcióját MoO_2 vagy fém Mo-ig, de hatástalan a $MoO_2 \rightarrow Mo$ folyamatra [49].

MoO_3-t H_2S és H_2 elegyében gyorsabban lehetett redukálni, mint tiszta H_2-ben [48].

A $CoO—MoO_3—Al_2O_3$ katalizátor LIPSCH és SCHUIT [50] szerint hidrogénes redukcióval eléri a lehető legmagasabb aktivitási szintet, az ezt követő szulfidálásnak nincs hatása az aktivitásra, noha ezt megelőző, korábbi közlemények a szulfidálás fontosságáról írnak [51, 52]. Újabb eredmények alapján [13, 14] pedig egyértelműen kitűnik, hogy a HDS reakciókban egy aktív szulfid fázis vesz részt. Ezért a szulfidálás a katalizátor aktiválásának a legfontosabb része. A prekurzor oxidforma a termodinamikailag stabilisabb aktív szulfid fázissá alakul az oxid-anionok kénnel történő helyettesítése, ill. eltávolítása útján. Ez az átalakulás tulajdonképpen a kéntelenítési reakció során is lejátszódhat. Ezért találkozhatunk olyan módszerrel is, amikor magával a betáplált kéntartalmú vegyülettel szulfidálnak.


Mo5+ (10^19 spins/g)
20
15
10
5
0
273
473
673
873
T (K)
Mo/Al
Ni (1) Mo/Al
Ni(2) Mo/Al
Ni(3) Mo/Al
Ni(4) Mo/Al

4. ábra


mg Co/g Al2O3
40
30
20
10
0
Co9S8
Co-Mo-S
Co : Al2O3
kT (cm3/min.g)
140
120
100
80
60
40
20
0
0 0,2 0,4 0,6 0,8 1,0 1,2 1,4
Co/Mo

5. ábra

A gyakorlatban azonban elterjedtebb módszer, amikor a katalizátort a reakció megkezdése előtt előszulfidálják, mégpedig kb. 50 K-nel a reakció hőmérséklete felett. Ehhez legtöbbször 2—15% H_2S tartalmú hidrogéngázt használnak. GISSY és mtsai. [60] szerint az előszulfidált katalizátor aktivitása nagyobb, mint amikor a katalizátort csak a reakciókomponens szulfidálja. CS_2-vel is lehet szulfidálni, de a katalizátor felületén maradt szénlerakódások csökkentik az aktuális S-tartalmat és ezzel az aktivitást.

Már 1% H_2S tartalmú H_2 elég ahhoz, hogy a HDS reakció hőmérsékleti tartományában a legalacsonyabb vegyértékállapotú szulfid formában tartsa a fémeket (FeS, WS_2, MoS_2, Ni_3S_2, Co_9S_8), viszont H_2S — ill. kéntartalmú vegyület — állandó jelenléte szükséges ahhoz, hogy a katalizátor aktivitását meg tudja tartani [53].

A kobalt szerepe a szulfidálás során még nem teljesen tisztázott. Az világos, hogy a jelenlevő Co_3O_4 fázis Co_9S_8-dá szulfidálódik [5]. A legtöbb szerző szerint csak a Co^{2+}(O) szulfidálódik a Co^{2+}(T) pedig nem, vagy csak nagyon lassan. Más szerzők szerint a kobalt beépül az MoS_2 kristályrácsába [54].

A szulfidált katalizátor rendkívül érzékeny az O_2-re [55, 56]. Levegővel való érintkezés csökkenti a katalizátor kéntartalmát. Co—Mo/Al_2O_3 katalizátoron a fémkomponensek mért és számított mágneses momentumainak értékéből arra következtettek [57], hogy a Co^{2+} részlegesen helyettesíti a Mo^{4+}-t a MoS_2 rétegben. A felületi fázis mágneses momentumának értékéből $Co_{0,9}Mo_3S_7$ felületi összetétel számítható. Ez az összetétel azonban nem ad választ arra, hogy a következő szulfidálási reakciók milyen mértékben mentek végbe:

$$CoO \rightarrow CoS$$

$$Co_3O_4 \rightarrow Co_9S_8$$

$$MoO_2 \rightarrow MoS_2$$

A technológiai folyamatokban a szulfidálás mértékét 25 mól% körüli értékre becsülik [76]. Az eddig idézett kísérleti munkákban nem közöltek mennyiségi adatokat a szulfidálás mértékére vonatkozóan, így a probléma vizsgálata ígéretesnek tűnik.

2.4. Felületi képződmények katalitikus hatása; modell-elképzelések

A katalizátorokon kimutatható felületi képződmények megoszlása nagymértékben függ a készítés és az előkezelés módjától.

A következő szilárdfázisú reakciók nagy szerepet játszanak a katalizátor HDS aktivitásának kialakulásában:

$$3CoMoO_4 + 4Al_2O_3 \rightarrow 3CoAl_2O_4 + Al_2(MoO_4)_3 \rightarrow 3CoO + 4Al_2O_3 + 3MoO_3$$

$$\uparrow\downarrow O^{2-}$$

$$Co_3O_4$$

A reakciók a kalcinálási hőmérséklet emelésével jobbra tolódnak el. A $CoMoO_4$ képződését — a készítés során — nemcsak e „szétesés" miatt kell csökkenteni, hanem a szulfidálás során a HDS-ben katalitikusan inaktív $CoMo_2S_4$ képződik [58].

A katalizátorok szerkezetéről kialakított modellek általában egy adott katalizátorkészítési módhoz kapcsolódnak. Így ez alkalmazhatóságukat is korlátozza.

A hordozós katalizátorokra kialakított első elképzelés a *monoréteg modell* volt [2, 38, 59, 60, 50, 61]. Ezt DUFAUX és mtsai. [38] írták le először. SCHUIT és GATES [62] szerint két különböző típusú monoréteg képződhet az impregnálás során γ-Al_2O_3-on.

$$O_2^{2-} \qquad\qquad O_4^{2-}$$
$$(Mo_2O_4) \qquad \text{és} \qquad Mo_{2/3}(Mo_2O_4)$$
$$Al_{4/3}(Al_2O_4) \qquad\qquad (Al_2O_4)$$

MITCHELL és TRIFIRO [60] már egy olyan szerkezetet javasolt, ahol a monorétegben mind a Co, mind a Mo is jelen van. Ezek egymáshoz kén- vagy oxigénhidakon keresztül kapcsolódnak.

Az *interkalációs* (vagy beépüléses) *modell*t VOORHOEVE és STUIVER [63, 64] fejlesztette ki hordozómentes katalizátorokra. A WS_2, ill. a MoS_2 réteges szerkezetben kristályosodik, ahol a W(Mo) és S lemezkék szorosan egymásralapoltak. A Mo hatos koordinációjú trigonális prizmában helyezkedik el. A rétegek van der Waals erőkkel kötődnek egymáshoz. NbS_2, valamint TaS_2 esetében megfigyelték a promotor atomok beépülését a lemezek közé. Pontosan ugyanilyen interkaláció MoS_2 esetében HUISMAN és mtsai. szerint nem valószínű [65]:

A *„pszeudo-interkalációs" modell*t FARRAGHER és COSSEE [66] vezették be. Szerintük a Co(Ni) beépülése a MoS_2-ba, ill. a WS_2 rétegei közé a felületi helyekre korlátozódik. A MoS_2 kristályok élein képződő W^{3+}, ill. Mo^{3+}-ionok a katalitikusan aktív helyek [63].

Az interkalációs modellt — FURIMSKY és AMBERG [67] mérései alapján — DEBEER és mtsai. terjesztették ki hordozós katalizátorokra [54].

DELMON és mtsai. [11, 68] a *kontakt szinergizmus modell* képviselői. A Co, ill. Ni és a Mo, ill. W kölcsönhatás felületi elektronátmenetek révén valósul meg a MoS_2 (WS_2) és a Co_9S_8 (Ni_3S_2) kristályok között. A modell leginkább hordozómentes, és co-maceration [11] módszerrel készített katalizátorokra érvényes.

Meg kell említenünk még a *„kettősréteg" modell*t is [25, 69, 70, 71]. ISS (Ion Scattering Spectroscopy) vizsgálatok [71] során a Ni/Mo és Mo/Al intenzitásviszonyok időfüggvényeiből kettősréteg kialakulására következtettek (lásd a 2. ábrán is). A Ni^{2+}-ionok a felületi molibdát monorétegbe történő beépülésen kívül a hordozóba is beékelődnek, ahol egy spinell-mátrixot hoznak létre. A „kettősréteg" modell alapján Co—Mo/Al_2O_3 katalizátorokon a $CoAl_2O_4$ (hordozóba ékelődött spinell) és a Co_3O_4 (a felületi monoréteghez közelebb levő és részlegesen szulfidálható spinell [35]) képződését el kell kerülni.

Viszonylag keveset foglalkoznak a katalizátoron (katalizátorban) esetleg jelenlevő más elemek szerepével. Ezek közül a hidrogén említhető meg, amelynek „asztöchiometrikus" komponensként betöltött szerepét fémkatalizátorokon több oldalról alátámasztották [72].

PIROTTE és munkatársai [73] feltételezik a spillover hidrogén jelenlétét a Co_9S_8-on, úgy, hogy ezek hozzák létre az aktív helyeket a MoS_2-on. TEICHNER és PAJONK [74] szerint csak a spillover hidrogén (SiO_2 vagy Al_2O_3 hordozón) hozza létre az aktív helyeket, azonban a spillover hidrogén nem vesz részt a C=C kötések telítésében és a C—S kötések hidrogenolízisében sem. Az erősen redukált felületi centrumok aktívak a HDS reakciókban, de ez a képességük nagyobb, mint a hidrogénező aktivitásuk.

Hidrogén szorpcióját tiszta és Al_2O_3 hordozós MoS_2 katalizátoron neutrondiffrakcióval közvetlen mérésekkel is kimutatták [75]. Hidrogénezéssel $H_{0,067}MoS_2$ összetételű anyagot kaptak, ami evakuálás után is $H_{0,011}MoS_2$ összetételnek megfelelő hidrogént tartott vissza. A jelenséget a hidrogénnek a MoS_2 kristályrétegek közé történő — esetleg a Nb- és Ta-szulfidokkal analóg — beékelődésével vagy az interkalációs, ill. a pszeudo-interkalációs modellhez hasonló módon magyarázták. A hordozós mintán H—S csoportok jelenlétét figyelték meg.

2.5. HDS katalizátorok vizsgálata nyomjelzéses módszerrel

A kén, ill. hidrogén beépülése a HDS katalizátoraiba stabilis, ill. radioaktív izotópok segítségével is vizsgálható. Viszonylag kevés ilyen közleményről van tudomásunk.

Nyomjelzéses vizsgálatokban leginkább hordozómentes MoS_2-t használtak. Ennek egyrészt az az oka, hogy a gyakorlatban önmagában is alkalmas a kőolaj kéntelenítésére. Emellett az ugyancsak jelenlevő telítetlen szénhidrogének hidrogénezésében is aktív, és megvan az az előnyös tulajdonsága is (szemben más hidrogénező katalizátorokkal), hogy rezisztens a H_2S és egyéb kéntartalmú vegyület mérgezésével szemben.

Gyakorlati hasznán kívül vizsgálatával HDS katalizátorok szerkezetéről is felvilágosítást nyerünk. Az irodalomban ugyanis több helyen találkozunk azzal a feltevéssel, miszerint a szulfidált $CoO—MoO_3/Al_2O_3$ katalizátornak MoS_2-szerű struktúrája van, ahol a Co a Mo helyeken van [13] (lásd 2.4. fejezet).

A H_2S jelenléte befolyásolja a MoS_2 szerkezetét az aktív helyek eloszlását [77, 78]. Hatása — a SIEGEL [79] által az átmeneti fémoxidokra javasolt modell mintájára — a Mo koordinatív telítetlenségének csökkentésére vezethető vissza, amit a H_2S adszorpció okoz.

Telítetlen szénhidrogének hidrogénezési reakciójában a H_2S-vel kezelt MoS_2-ban levő aktív hidrogén szerepére felvilágosítást adhat, ha a katalizátort D_2S-vel kezelik. BARBOUR [80] és mtsai. vizsgálatai szerint a reakcióban a katalizátor felületén adszorbeálódott deutérium vesz részt, noha a reakció hőmérsékletén a deutérium

gyakorlatilag egyformán oszlik meg a felület és a gázfázis között. A felületre jutó H_2S disszociatíve adszorbeálódik (S—H-ra és H-ra) és az S—H csoportban levő H vesz részt a telítetlen szénhidrogének hidrogénezésében. A gázfázisú hidrogén jelenléte azért fontos, hogy pótolja az aktív H-t az S—H csoportban.

Tiofén HDS reakciójának mechanizmusára lehet következtetni a deutériummal kezelt MoS_2-n kapott termékeloszlásból [81]. A felületen kemiszorbeált tiofén nagy része deutériumcsere-reakcióban vesz részt, majd kémiai változás nélkül deszorbeálódik. Kisebb része kéntelenítődik különböző deutériumtartalmú telítetlen szénhidrogének és bután keletkezése közben. Az utóbbi a HDS-t megelőző hidrogénezési reakcióiban keletkező butántiol kéntelenítése során képződik.

MoS_2-re adszorbeálódott $H_2{}^{35}S$ és inaktív gázfázisú H_2S közti cseréből a felületen levő adszorpciós helyek heterogenitására lehet következtetni [82, 83]. A különböző borítottságnál adszorbeált H_2S cseréjében nincs éles különbség. Ez arra utal, hogy nincsenek különböző erősségű adszorpciós helyek. A felületen csak a H képes migrálni, maga az SH csoport helyváltoztatásra képtelen.

A kéntartalmú szerves vegyületekből a kénatom HDS katalizátor segítségével eltávolítható. A gázfázisban megjelenő H_2S viszont egyrészt a molekulából, másrészt a szulfidált katalizátorból is származhat. $H_2{}^{35}S$-vel szulfidált $CoMo/Al_2O_3$ és inaktív dibenzotiofén reakciójából kiderült [84], hogy a stacionárius állapotban működő katalizátorban két típusú kén van jelen: a stabil rész, mely közvetlenül nem vesz részt a reakcióban és egy változó rész — az összes kéntartalom mintegy 20%-a —, ami folyamatosan kicserélődik a reakció során.

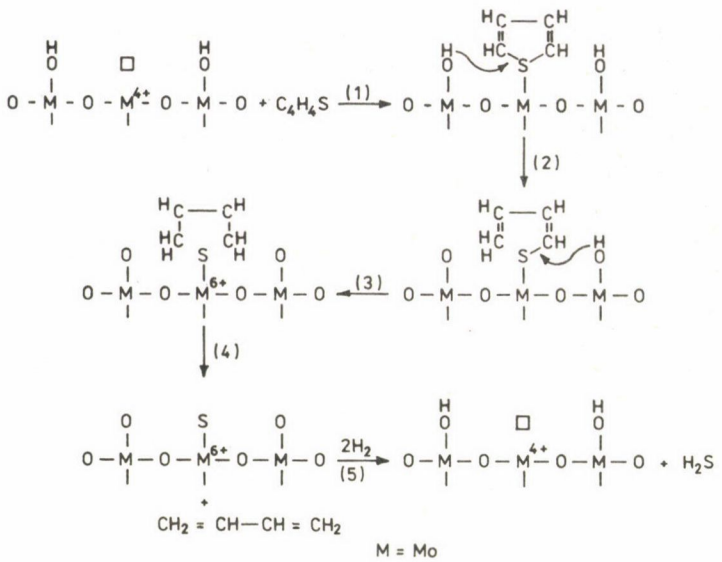
3. Katalitikus hidrogénező kénmentesítési (HDS) folyamatok

3.1. Az aromás S-tartalmú vegyületek HDS reakciójának mechanizmusáról

A kéntelenítés mechanizmusáról ez ideig még nem alakult ki egységes elképzelés, viszont — a nagyszámú egybehangzó irodalmi adat alapján — valószínű, hogy a katalizátor felületén levő anionhiányoknak igen nagy szerepük van a reakció lefolyásában, elsősorban a reakció bevezető lépésében, a gázfázisból a felületre érkező molekulák adszorpciójában. Ezek az anionhiányok az előállításkor egyrészt a redukció, másrészt a szulfidálás alatt az O_2 és S-anionok eltávozásával keletkeznek [85].

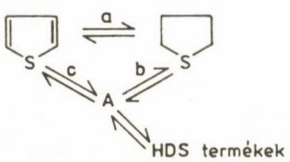
A reakciómechanizmus tanulmányozásához legtöbbször a tiofén kéntelenítése a modellreakció. Az egyik legtöbbet idézett mechanizmus LIPSCH és SCHUIT [50] nevéhez fűződik, akik korábbi megfigyelések és saját kísérletek alapján dolgozták ki az ún. egypontos mechanizmust (6. ábra).

Kinetikai mérések, ill. AMBERG és mtsainak [86] termékeloszlási adatai alapján a butadién jelenlétéből arra következtettek, hogy nincs szükség a C—S kötés hidrogenolízisét megelőzően a gyűrű hidrogénezésére.



6. ábra

ZDRAZIL [3, 87] szerint nem valószínű, hogy a C—S kötés hidrogenolízise lenne a reakció bevezető lépése, mivel a következő



A = olyan köztitermék, melyben az S nincs gyűrűhöz kötve

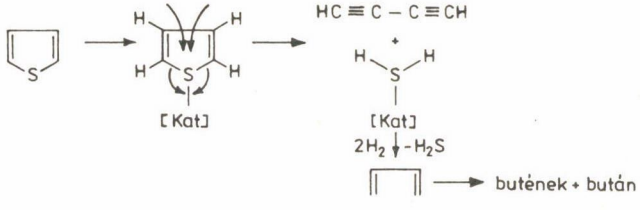
reakció sokkal összetettebb, semhogy kinetikai adatokból erre következtetni lehetne. Az aromás kéntartalmú vegyületek elektronszerkezete analóg az aromás szénhidrogénekével, és mindkettőjük kémiai tulajdonságát nagymértékben meghatározza π-elektron konfigurációjuk. A tiofén és benzol hasonló módon képezhet π-komplexet szilárd oxidok OH csoportjaival [69], és ugyanezt a hasonlóságot észlelték alkilbenzolok és alkiltiofének HDS katalizátorokon történő adszorpciójának vizsgálatakor is [88]. Következésképpen hasonló viselkedés várható a hidrogénezés körülményei között is, bár a telített S-tartalmú vegyületek a telített szénhidrogénekkel összehasonlítva instabilisabbak (ez az oka, hogy a reakciótermékben kis mennyiségben fordulnak elő). Elvileg a C—S kötés szakadása a részlegesen telített állapotú gyűrűben is bekövetkezhet. Ez a szakadás a hidrogén közvetlen részvétele nélkül, eliminációs mechanizmus szerint is végbemehet. ZDRAZIL [22] szerint a fentiek alapján tehát a hőmérséklettől, nyomástól és katalizátortól függetlenül az aromás gyűrű hidrogénezése az első lépés, ami megelőzi a C—S kötés szakadását. A HDS katalizátorok kétfunkciósaknak tekinthetők: hidrogénező-dehidrogénező és krakkoló hatásúak. A

katalizátornak azonban hidrogenolizáló aktivitása nincs. A HDS katalizátoroknak a S-tartalmú vegyületek HDS reakciójában mutatott különböző szelektivitása a hidrogénező és savas funkció különböző arányára vezethető vissza, ez pedig a különböző előállítási módoknak lehet a következménye.

KEMBALL [89] a tetrahidrotiofén MoS_2-n történő reakciójakor butadiént észlelt, ez is azt mutatja, hogy a hidrogénezés megelőzheti a C—S hasadást.

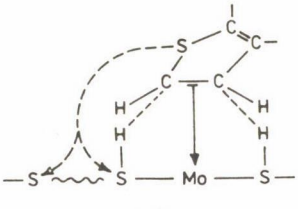
Policiklikus aromás S-tartalmú vegyületek HDS reakciójának kinetikai mérési eredményei alapján a hidrogénezést és hidrogenolízist valószínűsítették [75]. A két reakció közötti versenyt az dönti el, hogy a molekula a kettőskötésen, a benzolgyűrűn vagy a S-atomon keresztül tud-e könnyebben kapcsolatot létesíteni a katalizátor felületével. Molekulapálya módszerrel számított töltésfelesleg értékek alapján előre megjósolható, legalábbis kvalitatíve, hogy melyik lesz az első lépés.

KOLBOE [90] mérései szerint tetrahidrotiofénből több butadién keletkezik, mint tiofénből, ezért a tiofén reakciója inkább dehidroszulfurálás, mint hidrodeszulfurálás, azaz a H_2S eltávolítás β-eliminációval történik.



Acetilénkötésű vegyületek jelenlétét IR spektroszkópiás vizsgálatokkal már kimutatták [41].

Metilszubsztituált benzotiofén és dibenzotiofén HDS reakciója mechanizmusának magyarázatára nem kielégítő a molekula egypontos adszorpciójának feltételezése. A S-atomhoz képest β-helyzetben levő metilcsoport (pl. 4-metildibenzotiofén) akadályozza a kénen keresztül történő adszorpciót. A sztérikus gátlás a 4,6-dimetil-dibenzo-tiofénnél még kifejezettebb kell, hogy legyen. KOLBOE [91] szerint ez valóban tízszer kisebb reaktivitású, mint a dibenzo-tiofén, de csak kétszer kisebb, mint 4-metil-dibenzo-tiofén. KWART, SCHUIT és GATES [61] többpontos reakciómechanizmust javasol a tiofén HDS reakciójára, amely figyelembe veszi a fent említett sztérikus hatást is. A tiofén molekula egyik kettős kötése létesít kapcsolatot a Mo kationnal, a S-atom pedig a felületen levő nagy elektronsűrűségű S-atom(ok)kal (7. ábra). Ezzel a



7. ábra

reakciómechanizmussal a gyűrű hidrogenolízise és az α, β deutériumcsere is magyarázható anélkül, hogy két különböző σ komplexet kellene feltételezni a két reakcióhoz, mint azt COWLEY [92] javasolta. Szerinte ugyanis a csere és a hidrogenolízis különböző mechanizmus szerint megy végbe. A tiofémgyűrű síkszerű adszorpciójakor az α—C-atom és az elektronhiányos Mo^{3+} centrum között létesülő σ kötés cseréhez, míg a S-atom és a Mo^{3+} centrum között létrejövő kötés hidrogenolízishez vezet.

4. Következtetések

Az eddig leírtak segítségével sikerült rávilágítanunk arra, hogy a katalitikus hidrogénező kénmentesítési (hydrodesulfurization) folyamatok lejátszódásáról ma még egyértelmű és általános megállapítások nem tehetők. Ebben az alábbi tényezők, paraméterek különböző mértékben játszanak közre:

— Katalizátor: kémiai összetétele, készítési módja, fizikai jellemzői, mikroszennyezések.

— A vizsgált kémiai reakció és annak kivitelezése.

Az eredmények összevetése során nagy hangsúlyt kell fektetnünk arra, hogy csak az azonos, vagy az egymásnak megfelelő körülmények betartása során van értelme a különböző kísérleti eredmények közös nevezőre hozásának, tehát az eddig publikált nagyszámú kísérleti eredményeket csak ezen szempontok alapján szabad elemezni és rámutatni a további feladatokra. Általános recept nem adható arról, hogyan lehet egy sok igényt kielégítő katalizátort készíteni. Legjobbnak az a kétlépéses impregnálás tűnik, amikor a Mo, ill. W után viszik fel a Co-ot vagy a Ni-t a hordozóra. Ekkor a viszonylag nagy mennyiségű szabad (tömbi) MoO_3 szinte teljesen átalakul — a Co^{2+}, ill. Ni^{2+} beépülésével egy felületi hetero-polimolibdáttá, amelynek stabilitását az Al_2O_3 hordozóval történő kölcsönhatás biztosítja.

Összefoglalás

A közlemény a kőolaj kénmentesítésében használatos katalizátorokkal és a folyamat modellreakcióival foglalkozik. Ismerteti a katalizátorok előállítására szolgáló, elsősorban laboratóriumi módszereket, az oxidált és a redukált, ill. szulfidált katalizátorformák jellemzését célzó vizsgálatokat. Összefoglalja a katalitikusan aktív fázis jellegére vonatkozó elméleteket, és ismerteti a reakció feltételezett mechanizmusait. Kitér a katalizátorok, ill. a reakciók nyomjelzéses vizsgálatára is.

Summary

The review paper deals with the catalysts used in hydrodesulfurization (HDS) of petroleum products and with the model reactions of HDS. The methods — mainly those used in laboratory — for catalyst preparation, and studies on the oxidized and reduced as well as sulfided catalysts are summarized. Hypotheses put forward for the nature of the catalytically active phase are discussed together with the assumed reaction mechanisms. Radiotracer studies (and its possibilities) of the catalysts and reaction mechanisms are also tackled.

IRODALOM

1. J. VARGA: Brennstoff-Chem., *9*, 277 (1928).
2. F. E. MASSOTH: Adv. Catal., *27*, 266 (1978).
3. M. ZDRAZIL: Appl. Catal., *4*, 107 (1982).
4. P. GRANGE: Catal. Rev. Sci. Eng., *21*, 135 (1980).
5. B. DELMON: Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., *22*, 503 (1977).
6. R. I. DECLERCK-GRIMEE, P. CANESSON, R. M. FRIEDMAN, J. J. FRIPIAT: J. Phys. Chem., *82*, 889 (1978).
7. G. DELVAUX, P. GRANGE, B. DELMON: J. Catal., *56*, 99 (1979).
8. G. DELVAUX, P. GRANGE, B. DELMON: Bull. Soc. Chim. Fr., *1*, 24 (1979).
9. L. BUSETTO, A. IANIBELLO, F. PINCOLINI, F. TRIFIRO: Bull. Soc. Chim. Belg., *90*, 1233 (1981).
10. T. W. MATHESON, K. C. PRATT: React. Kinet. Catal. Lett., *18* (1—2), 21 (1981).
11. G. HAGENBACH, P. COURTY, B. DELMON: J. Catal., *23*, 295 (1971).
12. R. CANDIA, B. S. CLAUSEN, H. TOPSØE: Bull. Soc. Chim. Belg., *90*, 1225 (1981).
13. H. TOPSØE, B. S. CLAUSEN, R. CANDIA, C. WIVEL, S. MØRUP: J. Catal., *68*, 433 (1981).
14. C. WIVEL, R. CANDIA, B. S. CLAUSEN, S. MØRUP, H. TOPSØE: J. Catal., *68*, 453 (1981).
15. J. MATERNOVA: Appl. Catal., *3*, 3 (1982).
16. J. KRAUS, M. ZDRAZIL: React. Kinet. Catal. Lett., *6*, 475 (1977).
17. K. JIRATOVA, L. JANACEK: Chem. Prum., *31*, 174 (1981).
18. J. BACHELIER, J. C. DUCHET, D. CORNET: Bull. Soc. Chim. Belg., *90*, 1301 (1981).
19. V. H. J. DE BEER, J. C. DUCHET, R. PRINS: J. Catal., *72*, 69 (1981).
20. M. BREYSSE, B. A. BENNETT, D. CHADWICK, M. VRINAT: Bull. Soc. Chim. Belg., *90*, 1271 (1981).
21. F. J. G. LLAMBIAS, A. LOPEZ AGUDO: J. of Materials Science, *17*, 936 (1982).
22. R. LOPEZ, R. PETER, M. ZDRAZIL: J. Catal., *73*, 406 (1982).
23. B. S. CLAUSEN, B. LENGELER, R. CANDIA, J. ALS-NIELSEN, H. TOPSØE: Bull. Soc. Chim. Belg., *90*, 1249 (1981).
24. B. A. BENNETT, D. CHADWICK, A. R. JAWAHERY, M. BREYSSE, M. VRINAT: Symposium on structure and activity of sulfid hydroprocessing catalysts presented before the division of petroleum chemistry, Inc. American Chemical Society. Kansas City Meeting Sept. 12—17. 1982.
25. F. J. GIL, S. MENDIOROZ, A. L. AGUDO: Bull. Soc. Chim. Belg., *90*, 1331 (1981).
26. R. BADILLA-OHLBAUM, D. CHADWICK: Proc. 7th Int. Cong. on Catalysis, Tokyo, Japan, 1126, 1980.
27. Y. ISHII, I. MATSUURA: Technol. Rep. Kansai Univ., *61*, 41 (1966).
28. P. GAJARDO, P. GRANGE, B. DELMON: J. Catal., *63*, 201 (1980).
29. G. T. POTT, W. H. J. STORK: Preparation of Catalyst (B. DELMON, P. A. JACOBS, G. PONCELET, eds.), Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 537.
30. H. JEZIOROWSKI, H. KNÖZINGER: J. Phys. Chem., *83*, 1166 (1979).
31. F. DELANNAY, P. GAJARDO, P. GRANGE: J. Micros. Spectr. Electr., *3*, 411 (1978).
32. A. CASTELLAN, J. C. J. BART, A. VAGHI, N. GIORDANO: J. Catal., *42*, 162 (1976).
33. J. H. ASHLEY, P. C. H. MITCHELL: J. Chem. Soc. A. p. 2821 (1968).
34. A. V. RAMASWAMY, S. SIVASANKER, P. RATNASAMY: J. Catal., *19*, 85 (1970).
35. NAN-YU TOPSØE, H. TOPSØE: Bull. Soc. Chim. Belg., *90*, 1311 (1981).
36. B. S. CLAUSEN, H. TOPSØE, R. CANDIA, J. VILLADSEN, B. LENGELER, J. ALS-NIELSEN, F. CHRISTENSEN: J. Phys. Chem., *85*, 3868 (1981).
37. P. GAJARDO, P. GRANGE, B. DELMON: J. Phys. Chem., *83*, 1771 (1979).
38. M. DUFAUX, M. CHE, C. NACCACHE: J. Chim. Phys., *67*, 527 (1970).
39. J. H. ASHLEY, P. C. H. MITCHELL: J. Chem. Soc. A., p. 2730 (1969).
40. L. P. MILOVA, N. M. ZAJDMAN, L. M. PLJASZOVA, SZ. V. KETCSIK, K. G. RICHTER: Kinetika i Kataliz, *23*, 150 (1982).
41. P. RATNASAMY, J. J. FRIPIAT: Trans. Faraday Soc., *66*, 2897 (1974).
42. T. A. PATTERSON, J. C. CARVER, D. E. LEYDEN, D. M. HERKULES: J. Phys. Chem., *80*, 1700 (1976).
43. G. K. BORESKOV, V. A. DZISKO, V. M. EMELYANOVA, Y. I. PECHNERSKAYA, V. B. KAZANSKII: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, *150*, 829 (1963).
44. J. L. GARCIA FIERRO, J. SORIA, A. L. AGUDO: Appl. Catal., *3*, 117 (1982).
45. R. CANDIA, B. S. CLAUSEN, H. TOPSØE: J. Catal., *77*, 564 (1982).
46. I. ALESTRUP, I. CHORKENDORFF, R. CANDIA, B. S. CLAUSEN, H. TOPSØE: J. Catal., *77*, 397 (1982).
47. H. GISSY, R. BARTSCH, C. TANIELIAN: J. Catal., *65*, 150 (1980).

48. J. M. ZABALA, P. GRANGE, B. DELMON: C. R. Acad. Sci. Ser. C, *279*, 725 (1974).
49. J. M. ZABALA, P. GRANGE, B. DELMON: C. R. Acad. Sci. Ser. C, *279*, 561 (1974).
50. J. M. J. G. LIPSCH, G. C. A. SCHUIT: J. Catal., *15*, 179 (1969).
51. G. V. HENDRICKS, H. C. HUFFMANN, R. L. PARKER, R. L. STIRTON: Preprints Am. Chem. Soc. Meeting, 1946. Div. Petrol. Chem.
52. E. M. BLUE, B. SPURLOCK: Chem. Eng. Progr., *56*, 54 (1960).
53. J. B. MCKINLEY: Catalysis (P. H. Emmett, ed.), Reinhold, New York, 1957, p. 405.
54. V. H. J. DE BEER, T. M. H. VAN SINT FIET, G. H. A. M. VAN DER STEEN, A. C. ZWAGA, G. C. A. SCHUIT: J. Catal., *35*, 297 (1974).
55. V. H. J. DE BEER, C. BEVELANDER, T. H. M. VAN SINT FIET, P. G. A. J. WERTER, C. H. AMBERG: J. Catal., *43*, 68 (1976).
56. T. KABE, S. YAMADAYA, M. OBA, Y. MIKI: Int. Chem. Eng., *12*, 366 (1972).
57. P. CHIPLUNKER, N. P. MARTINEZ, P. C. H. MITCHELL: Bull. Soc. Chim. Belg., *90*, 1319 (1981).
58. J. M. VAN DEN BERG: Inorg. Chim. Acta, *2*, 216 (1968).
59. J. M. J. G. LIPSCH, G. C. A. SCHUIT: J. Catal., *15*, 174 (1969).
60. P. C. H. MITCHELL, F. TRIFIRO: J. Catal., *33*, 350 (1974).
61. H. KWART, G. C. A. SCHUIT, B. C. GATES: J. Catal., *61*, 128 (1980).
62. B. C. GATES, J. R. KATZER, G. C. A. SCHUIT: Chemistry of Catalytic Processes, p. 413, McGraw-Hill, New York, 1979.
63. R. J. H. VOORHOEVE: J. Catal., *23*, 236 (1971).
64. R. J. H. VOORHOEVE, J. C. M. STUIVER: J. Catal., *23*, 243 (1971).
65. R. HUISMAN, R. DE JONGE, C. HAAS, F. JELINECK: J. Solid State Chem., *3*, 56 (1971).
66. A. L. FARRAGHER, P. COSSEE: Proc. 5th Int. Congr. Catal., (Palm Beach, 1972) p. 1301.
67. E. FURIMSKY, C. H. AMBERG: Can. J. Chem., *53*, 2542 (1975).
68. P. GAJARDO, R. J. DECLERCK-GRIMEE, G. DELVAUX, P. OLODO, J. M. ZABALA, P. CANESSON, P. GRANGE, B. DELMON: J. of the Less-Common Metals, *54*, 311 (1977).
69. H. KNÖZINGER: The Hydrogen Bond (P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy Eds.), Vol. III. p. 1263. North Holland, Amsterdam, 1976.
70. P. RATNASAMY, H. KNÖZINGER: J. Catal., *54*, 155 (1981); Catal. Rev., *17*, 31 (1978).
71. H. KNÖZINGER, H. JEZIOROWSKI: Proc. 7th Intern. Congr. Catal., Tokyo, 1980, Elsevier, 1981, Part A., p. 604.
72. Z. PAÁL, P. G. MENON: Catal. Rev.-Sci. Eng., *25*, 229 (1983).
73. D. PIROTTE, J. M. ZABALA, P. GRANGE, B. DELMON: Bull. Soc. Chim. Belg., *90*, 1239 (1981).
74. M. LACROIX, G. PAJONK, S. J. TEICHNER: Proc. 7th Int. Congr. Catalysis (T. Seiyama, K. Tanabe, eds.) Elsevier, *1*, p. 279 (1980).
75. C. J. WRIGHT, C. SAMPSON, O. FRASER, R. B. MOYES, P. B. WELLS: J. C. S. Faraday, *76*, 1585 (1980).
76. O. WEISSER, S. LANDA: Sulphide Catalysts. Their properties and applications. Academia, Prague, 1972.
77. K. TANAKA, T. OKUHARA, S. SATO, K. MIYAHARA: J. Catal., *43*, 360 (1976).
78. T. OKUHARA, K. TANAKA, K. MIYAHARA: J. Catal., *48*, 229 (1977).
79. S. SIEGEL: J. Catal., *30*, 139 (1973).
80. J. BARBOUR, K. C. CAMPBELL: J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1371 (1982).
81. M. R. BLAKE, M. EYRE, R. B. MOYES, P. B. WELLS: Proceedings of the 7th Int. Cong. on Catal., Tokyo 30 June—4 July, 1980.
82. M. L. MIRZA, K. C. CAMPBELL, S. J. THOMSON, G. WEBB: Radiochem. Radioanal. Letters, *54*, 249 (1982).
83. K. C. CAMPBELL, M. L. MIRZA, S. J. THOMSON, G. WEBB: to be published.
84. C. G. GACHET, E. DHAINAUT, L. DE MOURGUES, J. P. CANDY, P. FOUILLOUX: Bull. Soc. Chim. Belg., *90*, 1279 (1981).
85. R. MONE, L. MOSCOU: Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. Prepr., *20* (2), 564 (1975).
86. P. DESIKAN, C. H. AMBERG: Canad. J. Chem., *41*, 1966 (1963); *42*, 843 (1964).
87. P. POKORNY, M. ZDRAZIL: Coll. Czech. Chem. Comm., *46*, 2185 (1981).
88. M. ZDRAZIL: Coll. Czech. Chem. Comm., *42*, 1484 (1977).
89. P. KIERAN, C. KEMBALL: J. Catal., *4*, 380 (1965).
90. S. KOLBOE: Canad. J. Chem., *47*, 352 (1969).
91. H. HOUALLA, D. BRODERICK, V. H. J. DE BEER, B. C. GATES, H. KWART: Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., *22*, 941 (1977).
92. S. W. COWLEY: Ph. D. thesis, Southern Illinois. University, 1975.
93. M. L. VRINAT, L. DE MOURGUES: J. Chim. Phys., *79*, 45 (1982).
94. P. FOTT, P. SCHNEIDER: Coll. Czech. Chem. Comm., *45*, 2728 (1980).

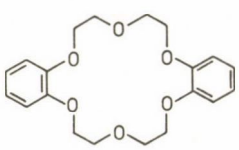
MAKROMOLEKULÁRIS MAKROCIKLIKUS VEGYÜLETEK ÉS ALKALMAZÁSUK IONOK ÉS MOLEKULÁK MEGKÖTÉSÉRE

S. L. DAVIDOVA

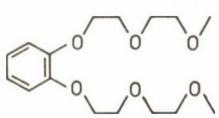
(A Szovjet Tudományos Akadémia A. V. Topcsievről elnevezett Olajkémiai Intézete, Moszkva)

Bevezetés

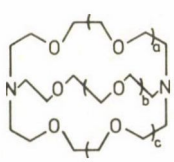
Az utóbbi években a makrociklusos vegyületek kémiája területén sok új, értékes eredmény született [1]. A természetes ciklodextrinek [2] és a membrán-aktív komplexek [3] egy sor szintetikus makrociklusos vegyülettel egészültek ki [1, 4—8]. A bioszervetlen kémia fejlődése gyorsította az ilyen vegyületek iránti érdeklődést, különösen a biológiailag fontos rendszerek modellezésében [9—12]. A makrociklusos vegyületekkel számos összefoglaló munka és monográfia foglalkozik [1—8, 10, 13]. E vegyületcsoport legfontosabb sajátsága, hogy különböző méretű és formájú molekulá-



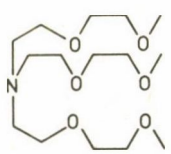
I.



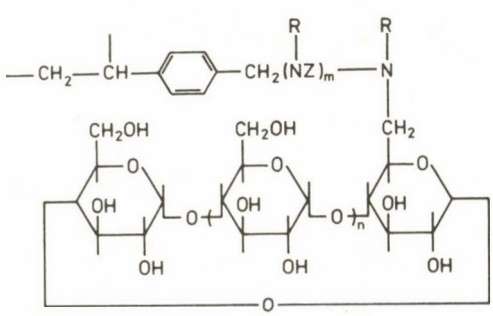
II.



III.



IV.



V.

ris üreggel rendelkeznek, mely az ionok és kis molekulák megkötésében fontos szerepet játszik [14, 15].

Jelen összefoglaló bemutatja a ciklodextrineket, korona-étereket, kriptátokat és analógvegyületeiket, szerkezetüket, sajátságaikat és alkalmazásuk lehetőségeit. A polimer makrociklusos vegyületekről a [16—23] összefoglalóban találunk ismertetést. E vegyületek koordinációs kémiájának helyzetéről korábbi munkánk ad tájékoztatást [24].

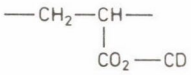
A tárgyalt vegyületcsoportok jellemző szerkezeti képleteit az 1—5. ábrákon mutatjuk be. Az alapszerkezeteket az I—V. képletek szemléltetik (1. ábra). Előállítási módjukat illetően az eredeti irodalomra hivatkozunk.

A ciklodextrin-tartalmú molekulák szintézise [26—40] szerint történik. A ciklodextrin vázat az V. képlet szemlélteti.

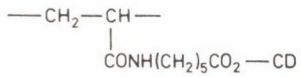
A szintetikus ciklodextrin polimerek alaptagjai a VI. és VII. képlettel jelölt és poli-α-, ill. poli-β-C-D-A, valamint poli-α-, ill. poli-β-CN-NAK-nak nevezett vegyületek.

A polikorona-éterek szintézise a [41—83] munkákban található. Szerkezetüket a 2—4. ábra VIII—XVI. képletei szemléltetik.

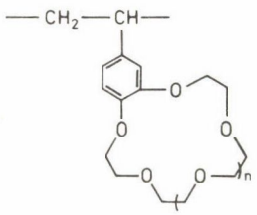
A diazo-polioxamakrociklikus polimerek előállítását a [84—87] munkákban írták le. Szerkezetük a XVII. és XVIII. képleteknek megfelelő.



VI.

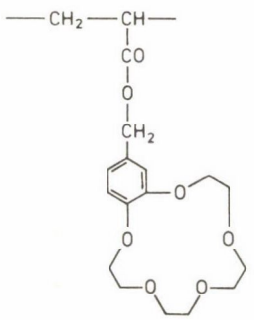


VII.

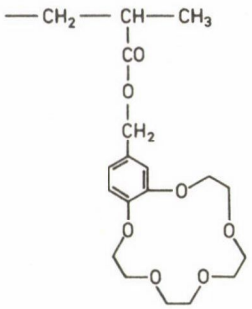


n = 1 VIII.

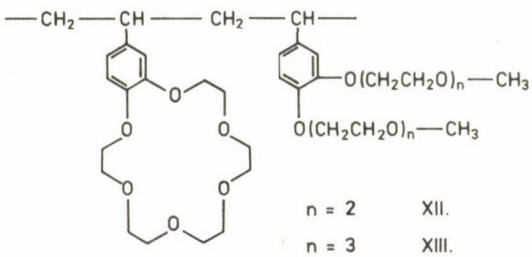
n = 2 IX.



X.

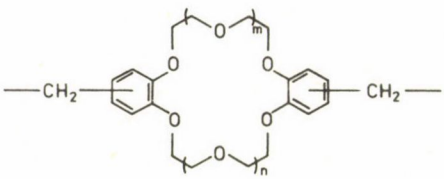


XI.

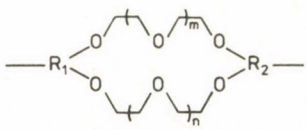


n = 2 XII.

n = 3 XIII.



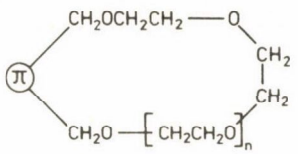
(m = n = 1) XIV.



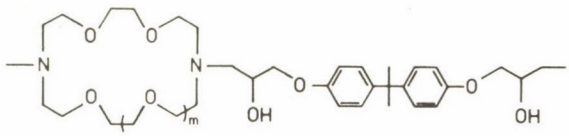
$R_1 = R_2 = -CH_2C_6H_3$

m = n = 3 XV.

A polimer kriptandok előállítása az [54, 55, 66, 71, 88—92] munkákban, más makrociklikus funkcionális csoportokkal rendelkező polimerek szintézise az [54, 55, 71, 93—98] dolgozatokban, a polimer rotaxanok szintézise a [36, 99, 100] közleményekben, míg a makromolekuláris podandok szintézise a [48, 91, 92, 101—108] munkákban található.

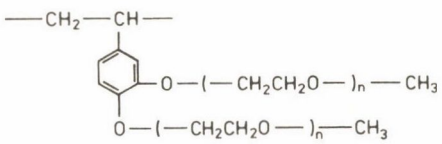


n = 3–14 XVI.



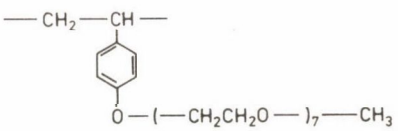
m = 0 XVII.

m = 1 XVIII.



n = 2 XIX.

n = 3 XX.



XXI.

A polimer makrociklikusok és podandok jellemző sajátságai

A makrociklikus vegyületek kationokkal, anionokkal és semleges molekulákkal egyaránt képeznek komplexet. Azok az ionok és molekulák képesek e vegyületekhez kötődni, melyeknek mérete megfelel a ligandumban lévő üreg méretének [14]. Ezt a kritériumot az ilyen vegyületek polimer analógjaira is alkalmazzuk. Például a XVIII polimer, mely a diazokorona-éter láncban 0,14 nm sugarú üreggel rendelkezik, a K^+-al képez komplexet, melynek az ionsugara 0,133 nm [85]. A ciklodextrin polimerek is a megfelelő méretű molekulákat kötik meg, és ezzel lehetővé teszik a különböző nagyságú molekulák és izomerek elválasztását. Példaként szolgálhat az o- és p-nitrofenol elválasztása [109]. A molekuláris üreg és a szubsztrátum méretétől függően képződhetnek 1:1 összetételű vagy 1:2 összetételű komplexek. A kapcsolódást a molekula típusa és polaritása (ion-töltés), a donor atomok alakja és mennyisége, a makrociklikus gyűrűben található helyettesítő részek és az oldószer karaktere is befolyásolja. Így a XV ionit az alapláncban lévő csoportjával és a koronaéterek nyílt

láncú változata, a polietilénoxid erősebben köti a tiokarbamidot, mint a karbamidot a kén nagyobb polarizálhatóságának megfelelően [54, 110].

A szubsztrátum molekula és a makrociklikus polimer kapcsolódását megelőzi a kölcsönhatásba lépő részek szolvátburkának teljes vagy részleges felbomlása. Ezért a kapcsolódás teljesebb és egyszerűbb olyan oldószerekben, melyekben a szolvatáció kisebb. Így a XVI polimer pszeudo-koronaéter (n = 11) stabilabb komplexet képez CF_3COOH és BF_3-dal nem-poláris oldószerekben: benzolban és kloroformban [72]. A közeg hatása kationok kapcsolódásakor is megmutatkozik. Például, kloroformban a komplex ionpár formájában fordulhat elő, de klór-metilénben a komplex nagy része szabad ionokra disszociál [111]. Az alkáli- és alkáliföldfém-ionok elválasztására használatos, BLASIUS által előállított ionitok [52, 56, 71] komplexképződése teljesebb metanolban, szénhidrogénekben és egyéb nem-poláris oldószerekben. Maximális a térfogata az ionitoknak metanolban, kétszeresen nagyobb, mint vízben.

Az ionitok nagy kémiai, hő- és sugár-stabilitást mutatnak [55]. Ellenállnak szerves oldószerek, koncentrált savak, lúgok és permanganát hatásának. A termikus stabilitásra a következő sor állítható fel: poliimidek > poliéterimidek > poliamidok [61]. A termikus stabilitás növelhető a polimer makrociklusok más makromolekulákkal való keverésével [51]. A polimer korona-éterek poralakban felvett röntgenogramjai nem mutatnak kristályszerkezetet [42], jól oldódnak aromás szénhidrogénekben, THF-ben, kloroformban, klórmetilénben, erősebben poláris közegben az oldhatóság kissé csökken. Néhány makromolekula (polivinil-benzo-18-korona-6 (IX), policiklodextrinek és polivinil-benzoglimek) jelentősen oldódnak vízben. Vizes oldatuk viszkozitása arra mutat [112], hogy e polimerek kompakt gombolyag konformációval rendelkeznek, mely a víz számára nem áthatolható. A hidrofil makrociklikus tagok ezáltal a gombolyag peremén helyezkednek el, ami megkönnyíti hidrogénkötések létesítését a vízmolekulákkal [42, 48, 113]. A vinilbenzo-18-korona-6 és vinilbenzoglimek homo- és kopolimerjei vizes oldatainak micelláris sajátsága lehetővé teszi szerves anionok és semleges molekulák kötődését, ez a kötőképesség kifejezőbb, mint polivinil-pirollidon vagy szérum albumin esetén [114, 115].

A hidrofób kapcsolódás polimer makrociklikus vegyületek esetén erősíthető a makromolekula elektrosztatikus feltöltése útján, ez elősegíti a kationok koordinációját [116]. A makromolekula katalizátorként is viselkedhet, átvive a reagenst reakcióképesebb közegbe [117, 118].

A semleges polimakrociklusok kation-koordináció hatására polikationná alakulnak, ami a viszkozitás erőteljes növekedéséhez vezet [119].

A polimer feltöltődésekor nő a töltés telítési értéke a makromolekulán, ami elektrosztatikus taszítást hoz létre. A polimer molekula ezáltal szétgöngyölődik és egyenes lánckonformációt vesz fel. Polipodandok kapcsolódása sókkal szintén változtatja a makromolekula konformációját és a polimer—oldószer kölcsönhatás paramétereit. Poli-etilénoxid és poli-propilénoxid kapcsolódása sókkal a viszkozitás csökkenéséhez [120, 121] és a polimerlánc részleges [122] vagy teljes [123] merevedéséhez vezet. Az ilyen rendszerekre jellemző, hogy kis sókoncentrációknál az

anionárnyékolás nem elegendő a kationok kapcsolódásakor fellépő elektrosztatikus potenciál csökkentéséhez, és a kationok nem tudnak egymáshoz közel elhelyezkedni a láncban [124].

A polimerek kölcsönhatása ionokkal és kismolekulákkal megváltoztatja a makromolekula sajátságait. Így ezek alkálifém komplexei [125] hőállóak és jóval magasabb olvadási hőmérséklettel rendelkeznek, mint a kiindulási polimer [126]. A poliéterek üvegedési hőmérsékletének fémhalogenidek hatására történő emelkedését a [123, 127 és 128] munkák ismertetik.

Makrociklusok beépülése a polimer láncba megváltoztathatja a makromolekula konformációját, szerkezetét és stabilitását. Kismolekulájú makrociklus helyettesítése a makrociklust tartalmazó polimerrel nem befolyásolja jelentősen a kation kapcsolódását [113], különösen ha a makrociklusos csoport szeparáltan helyezkedik el. (Lásd pl. a XVII és XVIII vegyületeket [85]). Az 1 : 1 típusú komplexben a kapcsolódás erőssége a szomszédos makrociklusos tagok elektromos hatásától is függ [129].

Jelentős különbség mutatkozik a polimerek és analóg vegyületek anionmegkötő képességében, ha a kapcsolódásban szomszédos makrociklikus tagok is részt vesznek. A szomszédos makrociklikus tagok együttes hatása, melyeknek megjelenése a makromolekula funkciós csoportjának nagy helyi koncentrációjához kötött, különösen homo- és kopolimerek esetén figyelhető meg [47, 130]. Az 1 : 2 típusú komplexképződés nagy egyensúlyi állandója a kationok kapcsolódásánál is a szomszédos csoportok együttes hatásának eredménye. Hasonló viselkedés jellemző más makromolekulákra, pl. poli-β-diketonok és pol-β-ketoéterek [131, 132]. A szomszédhatás kísérleti vizsgálatát alumínium-organikus vegyületek képződése kapcsán a [122, 133] munkákban vizsgálták.

A podandok (polietilénglikolok) könnyen szintetizálható, változó szerkezetű és tulajdonságú reakcióképes vegyületek [15, 25, 134, 135]. Ezek az oxoalkán tagokat is tartalmazó vegyületek komplexképző sajátsággal rendelkeznek, és a kis- és makromolekuláris korona-éterek és kriptandok analógjainak tekinthetők. Három csoportra oszthatók [24]: makromolekulák oxoalkán tagokkal az alapláncban; elágazó oligoetilénglikol tartalmú polimerek; klasszikus glimek és származékai. A vegyületek utóbbi csoportját nem tárgyaljuk, ezekkel számos összefoglaló munka foglalkozik [15, 24, 25, 134—136]. Megjegyezzük, hogy Platé és munkatársai [57, 58, 137] elsőként fordítottak figyelmet a korona-éterek és podandok komplexképző sajátságainak analógiájára, és rámutattak ezen analógiák érvényesülésére K^+-, Na^+- és NH_4^+-ionok egy sor vegyülettel való kapcsolódásakor. Utalunk a [124, 138] munkákra, melyekben a kapcsolódás termodinamikai sajátságait tárgyalják.

Kationoknak korona-éterek és kriptandok poliéteres üregeivel való kölcsönhatása során elektrosztatikus erő lép fel az oxigénatomok negatív töltésű dipólusa és a pozitív ionok között [4]. (Az oxigénatomok protonálódása esetén anionok kapcsolódása is lehetséges [74]). Kitüntetett a ciklodextrin kapcsolódásában a „gazda-vendég" nem-kovalens kötés. Ilyen komplexek keletkezésénél Van der Waals erők, hidrogénhidak és hidrofób kölcsönhatások játszanak szerepet.

Polimer korona-éterek és kriptandok rendszerint alkáli—alkáliföldfém-kationokat kötnek meg, de néhány makromolekula más ionokkal is reagál [63, 85]. Például XVII és XVIII polimerek 1:1 arányú komplexet képeznek Cu^{2+}, Pb^{2+} és Cd^{2+} kationokkal is. Néhány fémion korona-éterekhez kötődésének egyensúlyi állandóit az 1. táblázatban hasonlítjuk össze.

Bár a polimerek rendszerint ugyanazt a kationszelektivitást mutatják, mint a modellvegyületeik, az extrakcióban és a komplexképzésben hatásosabbak [42, 111].

Elektrosztatikus taszítás és sztérikus faktorok akadályozhatják a makromolekulákba a kationok beépülését. Így K-pikrát—polimer (IX) rendszerben kloroformos oldatban (kation)-(korona-tag) arány nem haladja meg a 0,47-et [111], klórmetilénben ez az arány ~0,7 [139].

A (IX)-polimer kölcsönhatását a K^+-al vízben LiCl jelen- és távollétében tanulmányozták [140]. A kapcsolódási állandó a makromolekula töltésének növelésével egy határértékig csökken, azon túl viszont gyakorlatilag változatlan marad. A Na^+, K^+ és Cs^+ ionok IX-polimerrel képezett komplexeinek kapcsolódási állandói vízben 2,4, 110 és 300 dm^3/mol, a kismolekulájú analóg modellvegyületekre ezek az értékek sorban 27, 110 és 200 dm^3/mol [141].

A polimerek az 1:2 típusú komplex képződése során szendvics típusú komplexek is képződhetnek. A 15-korona-5 típusú makromolekulák a K^+ és Rb^+ ionokra, a 18-korona-6 polimerek a Cs^+ ionra mutatnak nagyobb szelektivitást [42, 47, 142].

A szomszédos makrociklusos csoportok közötti távolság is hatást gyakorol az ionok megkötésére, és ezzel megváltoztathatja a kationszelektivitást és a kapcsolódás kötéserősséget [113].

1. táblázat

Pikrát komplexek stabilitási állandói kloroformban
(Extrakciós víz-kloroform rendszerben, 25° [85])

Diazokorona-éter	$k.10^{-5}$ dm^3/mol							
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
XVII	0,9	2,4	2,5	0,8	0,9	3,0	6,2	5,3
1,4,10-trioxa--7,13-diazo-ciklopentadekan		5,9	4,4		0,2	8,7	15,7	13,6
XVIII	0,8	1,8	13,2	1,3	0,8	2,5	4,8	4,4
1,7,10,16-tetraoxa-4,13-diazo-ciklooktadekan		4,2	30,3	2,1	2,9	8,3	19,1	14,3

A maximális kapcsolódási képesség eléréséhez szükséges a makrociklikus tagok optimális távolsága, ami a bisz-korona éterek komplexképződési sajátságának vizsgálatából látható [143].

Az 1:2 típusú komplexek képződése során intra- és intermolekuláris kölcsönhatások versengése léphet fel [144]. Az intermolekuláris komplexképződés valószínűsége a polimer azonos koncentrációjánál nő a makrociklikus tagok számának növelésével a makromolekula láncában. Az ilyen tagok állandó koncentrációjánál a kapcsolódás valószínűsége a köztük lévő távolság mértékének növelésével nő [111, 119].

Oxoalkán tagokat tartalmazó nagymolekulájú polietilénglikol vegyületek sajátságaikban a korona-éterekhez hasonlítanak és reakcióképes vegyületeknek mutatkoznak. Így a polietilénglikolok [145] szervetlen sók és szerves szubsztrátumok kitűnő oldószerei [146]. Nemrég a Na^+-polietilénglikol kapcsolat vizsgálatára ^{23}Na NMR spektroszkópiát alkalmaztak [147], és kimutatták, hogy a vonalak szélességének változása és a jel helye szolvatált kation a polimer oxigén atomjaival való kölcsönhatásra utal (acetonitriles oldatban). A [148] munkában az átmenetifémek halogenidjeinek polietilénglikollal való kapcsolatát tanulmányozták, és kimutatták, hogy kezdetben az ilyen rendszerekben féméterek képződnek; fémsófelesleg esetén komplex vegyületek alakulnak ki (a sómolekula a három oxietilén tagból álló fragmenthez kapcsolódik). E kölcsönhatás során bomlási folyamatok is végbemehetnek, melyek mértéke függ a lánc hosszától és a glikol természetétől. Fémsók poliéterekkel alkotott kristályos komplexeit először [149]-ben írták le.

A fenti kölcsönhatásnak gyakorlati jelentősége is van. Fém-halogenidek propilénoxidhoz való adagolása jelentősen emeli annak üvegedési hőmérsékletét [123, 127, 128, 150].

E komplexek képződési állandóinak a polimer nagyságától való függését egy sor munkában vizsgálták. Így polietilénglikol esetén a 300-as polimerizációs fokot 2000-re növelve a kapcsolódási állandó ~ 20-szorosára nő [151—153]. Ennek magyarázata a statisztikus hatásban keresendő. Ezekből a munkákból kitűnik, hogy a hosszú láncok láncvégi csoportjának elektromos hatása nem játszik jelentős szerepet a kötési folyamatban. Az asszociációs konstans kezdetben rendszerint nő, majd $M \geq 10\,000$—20 000-nél gyakorlatilag állandó marad (az $M = 200$-as polietilénglikol nem köt K^+-ionokat [154]).

A komplexek sztöchiometriája egészen változatos [151—153, 155—157].

A vázolt komplexképződési folyamatok a makromolekulák mennyiségi meghatározására is használhatók [158]. Polietilénglikolt pl. a vérplazmában spektrofotometriásan BaI_2-komplexe alakjában határozták meg [159].

Szervetlen és szerves kismolekulák és anionok kapcsolódása makrociklusos polimerekhez és analóg nyitott vegyületeikhez

A korona-éterek és analóg vegyületek nemcsak kationok, hanem szerves molekulák elválasztására is alkalmasak [54, 55]. Blasius és munkatársa [160] kimutatták, hogy a kapcsolt polimert, mely dibenzo-18-korona-6-ot tartalmaz, aminosav enantiomerek elválasztására lehetett felhasználni. Figyelmet érdemel a

CRAM iskola munkája [81—83, 161, 162]. Királis korlátok beépítésével a komplex molekulába eljutottak a kölcsönhatás királis vonatkozásának felismeréséhez. Alapvető eredményeik a molekulamodellen alapuló „gazda-vendég" kölcsönhatás, a szerkezeti összhangon alapuló komplexképződés bizonyítása és a megfelelő szintézis technikájának kidolgozása volt. Optikailag aktív korona-étereket szintetizáltak [161, 162], és ezekkel megvalósították racem aminosavak teljes elválasztását.

A vinilbenzo-18-korona-6 és vinilbenzoglimek homo- és kopolimerjei szerves anionokat és semleges molekulákat kötnek meg. Az asszociáció jelentősen erősíthető és szabályozható a semleges makromolekula polikationná való átalakításával [116].

A szerves vegyületek asszociációja a polimerekkel exoterm folyamat, mely entrópiacsökkenéssel jár. Kivételt képez a polivinilbenzo-18-korona-6-metil-narancs rendszer. Az entrópianövekedés a metilnarancs festéknek a polimerhez való kapcsolódásakor a kölcsönhatás hidrofób jellegére utal.

A polietilénoxid komplexet képez a karbamiddal és tiokarbamiddal [110, 163]. E folyamat növeli a ligandum oldhatóságát és oldódási sebességét is. A komplexek 3—4-szer gyorsabban oldódnak, mint a kiindulási polimer. Az oxi-etilén homo- és kopolimerjei ($M = 1000$—$1\,000\,000$) vizes és alkoholos oldatokban és biológiai rendszerekben jóddal KI jelenlétében állandó összetételű komplexet képeznek [164], mely az ilyen polimerek mennyiségi meghatározására is használható. A polimer—jód molviszony 8 : 1.

A polimer ciklodextrinek különböző szubsztrátumokkal képzett komplexeit felhasználják a kromatográfiában. Így magyar szerzők [31, 32, 165] ilyen polimereket használtak természetes aminosavak elválasztására. Sikerrel alkalmazzák az ilyen kromatográfiát nukleozidok és nukleotidok vizsgálatára is [166]. Polimerek, melyek β- és γ-ciklodextrin-tagokat tartalmaznak, alkalmasak fenol megkötésére, aromás és foszfororganikus vegyületek vízből való eltávolítására. Használják ezt a vegyületcsoportot a kőolaj tisztításánál is [167]. Szefarózzal kapcsolt α-ciklodextrineket amilázok affinitáskromatográfiájában használják [34]. A β-dextrinkomplexek stabilitását egyensúlyi állandókkal is jellemezték [168].

A polietilénoxid komplexeket képez polisavakkal, cellulóz-éterekkel, polivinil-éterekkel, karboxiltartalmú polimerekkel [145, 169]. A komplexképződés mértéke a közegtől, és a partner sajátságaitól függ. Így polimetakrilsavval 1 : 1 összetételű komplexek képződnek [170, 171], melyeket hidrofób kölcsönhatások vagy intramolekuláris hidrogénhidak stabilizálnak, 3 : 2 összetételű komplex képződik poliakrilsav és $1\,000\,000 < M < 10\,000\,000$ polietilénoxid között [172]. Japán szerzők hasonló eredményt kaptak a polimetakrilsav ($M = 66\,000$) és különböző hosszúságú polietilénglikolok komplexképződésének vizsgálata során is [173, 174]. A komplexek képződése endoterm és entrópianövekedéssel jár [175]. A nagymolekulájú polimetakrilsav és oligoetilénglikol közti komplexképződés az oligomer moltömegétől való függés is vizsgálat tárgyát képezte [176]. Meglepő e képződmények nagy termikus stabilitása [177]. A polietilénoxid komplexeihez hasonlóan viselkedő képződményeket találtak a korona-éterek között is [178, 179].

A vegyületcsoport gyakorlati alkalmazási lehetőségei

A makromolekuláris makrociklusos vegyületeket a polimer alap és a funkciós csoportjai közti távolságtól függően két csoportra oszthatjuk: 1. a makrociklus a polimer alapba épül be, 2. oldalcsoportokként a polimerlánchoz kapcsolódik.

Gyakorlati alkalmazási lehetőségeikre az egyes anyagok tárgyalása során már utaltunk. Az alábbiakban néhány gyakoribb alkalmazási módot emelünk ki.

Az első csoportba tartozó polimereket elsősorban kromatográfiás célra használják: kationok, anionok, szerves molekulák elválasztására, kötött víz meghatározására, kismennyiségű anyagok dúsítására [18, 19, 24]. Szerepelnek az ionszelektív elektródok alapanyagai között [180, 181]. Egyeseket membránként alkalmaznak a fordított ozmózis és ultraszűrésben [50, 51, 60].

A polimer makrociklikus vegyületek egy sor kémiai reakcióban katalitikus aktivitással rendelkeznek [183—186]. Így a polimer ciklodextrineket az anizol szelektív klórozására [182] használják. Alkalmasak a p-nitrofenol-éterek hidrolízisének katalízisére [39, 129]. A polimer korona-éterek kriptandok és podandok a fázisátmenetek jó katalizátorai is [91]. Makromolekulás makrociklus vegyületeket alkalmaznak a halogéncsere, nitrilezési és allilezési reakciókban [90, 140, 183, 184].

Összefoglalás

A szerző összefoglalóan tárgyalja a különböző makromolekuláris makrociklusos vegyületek és nyitott analógjaik típusait, kémiai viselkedésüket, különös tekintettel az ionok és molekulák megkötésére irányuló reakciókra. Foglalkozik e vegyületcsoport gyakorlati alkalmazásai lehetőségeivel is.

Summary

The types of various macromolecular macrocyclic compounds as well as their open-chain analogues are discussed comprehensively. Concerning their chemical behaviour emphasis is made on reactions in which binding of ions and molecules take place. Possible applications are also shown.

IRODALOM

1. Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds/Ed. Melson G. A. N.-L.: Plenum Press, 1979.
2. Bender M. L., Komiyama M.: Cyclodextrin Chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1978.
3. Овчиников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М.: Мембраноактивные комплексоны. М.: Наука, 1974.
4. Pedersen C. J. J.:Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, No. 26, p. 7017.
5. Педерсен К. Д, Френсдорф Х. К.: Успехи химии, 1973, т. 42, вып. 3, с. 492.
6. Structure and Bonding. Berlin, Springer-Verlag, 1973, v. 16.
7. Lehn J. M.: Pure Appl. Chem., 1979. v. 51, No. 5, p. 979.
8. Lindoy L. F.: Chem. Soc. Revs., 1975, v. 4, No. 3, p. 421.
9. Методы и достижения бионеорганической химии/Под ред. МакОлиффа К. М.: Мир, 1978.
10. Неорганическая биохимия/Под ред. Эйхгорна Г. М.: Мир, 1978.

11. Яыимирский К. Б.: Введение в бионеорганическую химию. Киев, Наукова думка, 1976.
12. Биологические аспекты координационной химии/Под. ред. Яцимирского К. Б.: Киев, Наукова думка, 1979.
13. Izatt R. M., Christensen J. J.: Synthetic Multidentate Macrocyclic Campounds. N. Y., Academic Press, 1978.
14. Лен Ж. М., В кн.: Итоги и перспективы развития бионеорганической химии и молекулярной биологии/Под. ред. Овчинникова Ю. А. и Колосова М. Н. М.: Наука, 1978. с. 41.
15. Vögtle F.: Chimia, 1979. B. 33, No. 7, S. 239.
16. Bradshaw J. S., Stott P. E.: Tetrahedron, 1980, v. 36, No. 4, p. 461.
17. Saenger W.: Angew. Chemie, 1980, B. 92, No. 5, S. 343.
18. Kolthoff I. M.: Analyt. Chem., 1979. v. 51, No. 5, p. 1R.
19. Антонович В. П., Шелихина Е. И.: Ж. аналит. химии, 1980, т. 35, № 5, с. 992.
20. Накамура Х.: Кораку, 1978, т. 33, № 6, с. 486. — Опубл. в РЖХим, 1978, № 23Г 18.
21. Синкай С., Кунитакэ Т.: Кагаку, 1978, т. 33, № 7, с. 588. — Опубл. в РЖХим, 1978, № 24С 287.
22. Regen S. L.: Angew. Chemie, 1979, B 91, No. 6, S. 464.
23. Мацусита Т., Сёно Т.: Кагаку, 1978, т. 33, № 7, с. 570. — Опубл. в РЖХим, 1978, № 23Г 19.
24. Давидова С. Л., Барабанов В. А.: Коорд. химия, 1980, т. 6, № 6, с. 823.
25. Vögtle F., Weber E.: Angew. Chemie, 1979, B. 91 No. 10, S. 813.
26. Szejtli J., Fenyvesi E., Zsadon B.: Stärke, 1978, B. 30, No. 4, S. 127.
27. Ogata N., In: Proc. of the 26th Int. Congr. Pure Appl. Chem., 1977, Printed in Chem. Abstrs. 1980, v. 92 94702e.
28. Lautsch W., Wechert R.: Kolloid-Z., 1957, B. 153 S. 103.
29. Wiedenhof N., Lammers J. N. J., Van Panthaleon C. L.: Stärke, 1969, B. 21, No. 5, S. 119.
30. Wiedenhof N.: Stärke, 1969, B. 21, No. 6, S. 163.
31. Zsadon B., Szilasi M., Otta K. H., Tüdős F., Fenyvesi E., Szejtli J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1979, v. 100, 1—4, p. 265.
32. Pat. 877 653 (Belg.). — Printed in Chem. Abstrs, 1980. v. 92, 95, 95 049j.
33. Tabushi I., Schimizu N., Yamamura K.: Пат. 4I169 079 (США). — Опубл. в РЖХим, 1980, № 5С 415П.
34. Vretblad P.: FEBS Letters, 1974, v. 47, No. 1, p. 86.
35. Ipn. Kokai Tokyo Koho, 80 75402. — Printed in Chem. Abstrs, 1980, v. 93, 134146f.
36. Maciejewski M.: Пат. 100 828 (ПНР). — Опубл. в РЖХим, 1980, № 13С 444П.
37. Gramera R. E., Caimi R. J.: Pat. 1548917 (France). — Printed in Chem. Abstrs, 1969, v. 71, 31 011z.
38. Parmeter S. M., Allen E. E., Le Roy D. H.: Pat. 3 453 259 (USA). — Printed in Chem. Abstrs, 1969, v. 71, 82 875s.
39. Furue M., Harada A., Nozakura S. I.: Polymer Letters, 1975, v. 13, No. 6, p. 357.
40. Harada A., Furue M., Nozakura S. I.: Macromolecules, 1976, v. 9, No. 5, p. 701.
41. Kopolow S., Hogen Esch T. E., Smid J.: Macromolecules, 1971, v. 4, No. 3, p. 359.
42. Kopolow S., Hogen Esch T. E., Smid J.: Macromolecules, 1973, v. 6, No. 1, p. 133.
43. Takaki U., Smid J.: J. Amer. Chem. Soc., 1974. v. 96, No. 8, p. 2588.
44. Shah S. C., Kopolow S., Smid J.: J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, No. 8, p. 2023.
45. Varma A. J., Majewicz T., Smid J.: Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, No. 6, p. 1573.
46. Kimura K., Madea T., Shono T.: Analyt. Letters A, 1978, v. 11, No. 10, p. 821.
47. Yagi K., Ruiz J. A., Sanchez M. C.: Makromolek. Chem., Rapid Commun., 1980, B. 1, No. 4, S. 263.
48. Sinta R., Smid J.: Macromolecules, 1980, v. 13, No. 2, p. 339.
49. Feigenbaum W. M., Michel R. H.: J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, No. 3, p. 817.
50. Schori E., Jagur-Grodzinski J.: J. Appl. Polymer Sci., 1976. v. 20, No. 3, p. 773.
51. Schori E., Jagur-Grodzinski J.: J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, No. 6, p. 1665.
52. Blasius E., Adrian W., Janzen K.-P., Klautke G.: J. Chromatogr., 1974, v. 96, No. 1, p. 89.
53. Blasius E., Maurer P.-G.: J. Chromatogr., 1976, v. 125, No. 3, p. 511.
54. Blasius E., Janzen K.-P., Neumann W.: Mikrochim. Acta, 1977, B. 2, No. 3—4; S. 279.
55. Blasius E., Maurer P.-G.: Makromolek. Chem., 1977, B. 178, No. 3, S. 649.
56. Blasius E., Janzen K.-P., Luxenburger H., Nguyen V. B., Klotz H., Stockemer J.: J. Chromatogr., 1978, v. 167, No. 2, p. 307.
57. Davydova S. L., Barabanov V. A., Platé N. A. In: Proc. of the XV-th ICCC, USSR, M.: Nauka, 1973, v. 1, p. 267.

58. Давыдова С. Л., Барабанов В. А., Алымова Н. В., Платэ Н. А.: Изв. АН СССР. Серия химич., 1975, № 6, с. 1441.
59. Takekoshi T., Webb J. L.: Пат. 3 824 215 (США) — Опубл. в РЖХим, 1975, № 4С 317П.
60. Frost L. W.: Пат. 3 956 136 (США) — Опубл. в РЖим, 1976, № 24С 330П.
61. Волкова М. С., Киселева Т. М., Котон М. М.: Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 743.
62. Котон М. М., Киселева Т. М., Лайус Л. А., Романова М. С., Николаева С. Н.: Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 428.
63. Okamura H., Kato I., Hiraoka M., Toriumi K.: Ger. Offen. 2730771 — Printed in Chem. Abstrs, 1978, v. 89, 122 632r.
64. Окамура Х., Аояма С., Хираока М.: Япон. заявка № 52-109600. — Опубл. в РЖХим, 1978, № 24С 444П.
65. Krespan C. G.: Пат. 3 952 015 (США) — Опубл. в РЖХим, 1977, № 5Н 232П.
66. Cinquini M., Clonna S., Molinari H., Montanari F., Tundo P.: Chem. Commun, 1976, No. 10, p. 394.
67. Molinari H., Montanari F., Tundo P.: Chem. Commun., 1977, No. 18, p. 639.
68. Regen S. L., Lee D. P.: Macromolecules, 1977, v. 10, No. 6, p. 1418.
69. Regen S. L., Lee D. P.: J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, No. 1, p. 294.
70. Tomoi M., Abe O., Ikeda M., Kihara K., Kakiuchi H.: Tetrahedron Letters, 1978, No. 33, p. 3031.
71. Blasius E., Janzen K.-P., Adrian W., Klautke G., Lorscheider R., Maurer P. G., Nguyen V. G., Nguyen Tien T., Scholten G., Stockerer J.: Z. analyt. Chem., 1977, B. 284, No. 5, S. 337.
72. Warshawsky A., Borer B.: Hydrometallurgy, 1979, v. 4, No. 1, p. 83.
73. Warshawsky A., Kalir R., Deshe A., Berkovitz H., Patchornik A.: J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, No. 15, p. 4249.
74. Warshawsky A., Kahana N.: Polymer Preprints, 1980, v. 21, No. 2, p. 114.
75. M. Окавара: High Polymer Japan, 1979, v. 25, No. 2, p. 85. — Опубл. в РЖХим, 1976, № 13С 276.
76. Синкай С., Кунитака Т.: Chemistry (Japan), 1978, v. 33, No. 7, p. 588. — Опубл. в РЖХим, 1978, № 24С 287.
77. Мацусита Т., Сёно Т.: Chemistry (Japan), 1978, v. 33, No. 7, p. 570. — Опубл. в РЖХим, 1978, № 23Г 19.
78. Lada W. A., Smulek W.: Radiochem. Radioanal. Letters, 1978, v. 34, N 1, p. 41.
79. Богатский А. В., Лукьяненко Н. Г., Пастушок В. Н.: Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 5, с. 1153.
80. Kimura K., Nakajima M., Shono T.: Analyt. Letters A, 1980, v. 13, No. 9, p. 741.
81. Timko J. M., Helgeson, Cram D. J.: J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, No. 9, p. 2828.
82. Крам Д. Д., Хелгесон Р. С., Соуса Л. Р., Тимко Д. М., Ньюком М., Моро П., де Йонг Ф., Гокел Г. В., Хоффман Д. Х., Домейер Л. А., Пикон С. С., Мадан К., Каплан Л.: Хим. гетероциклич. соед., 1975, № 10, с. 1299.
83. Cram D.: J. Pat. 4043979 (USA). — Printed in Chem. Abstrs, 1978, v. 89. 109618w.
84. Bormann S., Brossas J., Franta E., Gramain P., Kirch M., Lehn J.: Tetrahedron, 1975, v. 31, No. 22, p. 2791.
85. Gramain P., Frere Y.: Macromolecules, 1980, v. 12, 6, p. 1083.
86. Kutchukov P., Ricard A., Quivoron C.: Europ. Polymer J., 1980, v. 16, No. 8, p. 753.
87. Shinkai S., Nakaji T., Nishida Y., Ogawa T., Manabe O.: J. Amer. Chem. Soc., v. 102, No. 18, p. 5860.
88. Crypts, Crabs, Crowns and other Macrocyclic Ligands, Parish Chemical Co., Provo, Utah, 1977.
89. Montanari F., Tundo P.: Tetrahedron Letters, 1979, No. 52, p. 5055.
90. Tomoi M., Kihara K., Kakiuchi H.: Tetrahedron Letters, 1979, No. 36, p. 3485.
91. Manecke G., Reuter P.: Pure Appl. Chem., 1979, v. 51, No. 12, p. 2313.
92. Reuter P., Krämer A., Manecke G.: IUPAC Makro Mainz: 26th Int. Symp. Macromolec, Mainz, 1979. Prepr. Short Commun., v. 1, p. 562.
93. Хигасимура Т., Иманиси Ю., Кинива Х.: Япон. заявка № 52-104378. — Опубл. в РЖХим, 1980, № 3С 398П.
94. Ito Y., Saegusa T.: J. Macromolec. Sci. A, 1979, v. 13, No. 4, p. 503.
95. Попова В. А.: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: УНЦ АН СССР, Ин-т химии, 1980. 161 с.
96. Su A. C. L., Weiher J. F.: Inorgan. Chem., 1968, v. 7, No. 1, p. 176.
97. Johnson M. R., Sutherland I. O.: Chem. Commun., 1979, No. 7, p. 306.
98. Johnson M. R., Sutherland I. O., Newton R. F.: Perkin Trans, Part 1, 1980, No. 2, p. 586.

99. Maciejewski M.: IUPAC Makro Mainz: 26th Int. Symp. Macromolec., Mainz, 1979. Prepr. Short Commun., v. 1, p. 60.
100. Maciejewski M.: Пат. 103 276 (ПНР) — Опубл. в РЖХим, 1981, № 4С 362П.
101. Regen S. L., Dulak L.: J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, No. 2, p. 623.
102. Regen S. L.: J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, No. 11, p. 3838.
103. Regen S. L., Besse J. J., McLick J.: J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, No. 1, p. 116.
104. Yanagida S., Takahashi K., Okahara M.: Yakugaku, 1979, v. 28, No. 1, p. 14.
105. Yanagida S., Takahashi K., Okahara M.: J. Organ. Chem., 1979, v. 44, No. 7, p. 1099.
106. Hiratani K., Reuter P., Manecke G.: J. Molec. Cat., 1979, v. 5, No. 3, p. 241.
107. Hiratani K., Reuter P., Manecke G.: Israel. J. Chem., 1979, v. 18, No. 3—4, p. 208.
108. Sherrington D. C., Mackenzie W. M.: IUPAC Makro Mainz: 26th Int. Symp. Maromol. Mainz, 1979, Prepr. Short. Commun. v. 1, Mainz, p. 569.
109. Neth. Appl. (6 505 361). — Printed in Chem. Abstrs. 1966. v. 64, 16687a.
110. Тарноруцкий М. М., Школьникова Л. С., Байченко А. А. В кн.: Обогащение полезных ископаемых. Новосибирск: Наука, 1975, с. III.
111. Wong K. H., Shah S., Kopolow S., Smid J.: Polymer Preprints, 1974, v. 15, No. 2, p. 285.
112. Тенфорд Ч.: Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965, с. 451.
113. Smid J.: Pure Appl. Chem., 1976, v. 48, No. 3, p. 343.
115. Steinhardt J., Reynolds J. A.: Multiple Equilibria in Proteins, N. Y.: Academic Press, 1968.
114. Klotz I. M., Shikama K.: Arch. Biochem. and Biophys., 1968, v. 123, No. 3, p. 551.
116. Wong L. H., Smid J.: J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, No. 17, p. 5637.
117. Shah S., Wong L., Smid J.: Polymer Preprints, 1977, v. 18, No. 1, p. 766.
118. Smid J., Shah S. C., Varma A. J., Wong L.: J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1978, No. 64, p. 267.
119. Smid J., Shah S. C., Sinta R., Varma A. J., Wong L.: Pure Appl. Chem., 1979, v. 51, No. 1, p. 111.
120. Lundberg R. D., Baily F. E., Callard R. W. J.: J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, No. 6, p. 1563.
121. Селезнев В. А., Вайнштейн Э. Ф., Артемов А. В., Тюленин Ю. П. В. кн.: Всес. конф. по механизму каталитич. реакций. М., 1978: Тез. докл. Т. I. М.: Наука, 1978, с. 115.
122. Энтелис С. Г., Вайнштейн Э. Ф., Стовбун Е. В., Коломеер М. Г., В. кн.: Междунар. симпозиум по макромолек. химии. Ташкент: кратких сообщ. Т. 4. М.: Наука, 1978, с. 12.
123. James D. B., Wetton R. E., Brown D. S.: Polymer., 1979, v. 20, No. 2, p. 187.
124. Ono K., Konami H., Murakami K.: Polymer Preprints, 1979, v. 20. No. 1. p. 1015.
125. Csizmadia Z.: Magy. Kém. Folyóirat, 1977, v. 83, No. 8, p. 372. — Опубл. в РЖХим, 1978, № 6С 21.
126. Fenton D. E.: Polymer, 1973, v. 14, No. 11, p. 589.
127. Wetton R. E., James D. B., Warner F. D.: Polymer Preprints, 1978, v. 19, No. 2, p. 353.
128. James D. B., Wetton R. E., Brown D. S.: Polymer Preprints, 1978, v. 19, No. 2, p. 347.
129. Harada A., Furue M., Mozakura S.: Macromolecules, 1976. v. 9, No. 5, p. 705.
130. Harada A., Furue M., Nozakura S.: Macromolecules, 1977, v. 10, No. 3, p. 676.
131. Teyssie P.: Chimia, 1966, B. 20, No. 2, S. 45.
132. Davydova S. L., Platé N. A.: Coord. Chem. Revs., 1975, v. 16, No. 3, 195.
133. Стовбун Е. В., Вайнштейн Э. Ф., Таганов И. Г., Энтелис С. Г.: Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2087.
134. Yanagida S., Okahara M.: Kagaku (Kyoto), Zokan 1978, v. 74, p. 149.
135. Yanagida S.: Yakugaku, 1979, v. 28, No. 11, p. 816.
136. Vögtle F., Oeoen G., Rasshofer W.: Liebigs Ann. Chem., 1979, No. 10, S. 1577.
137. Давыдова С. Л., Барабанов В. А., В кн.: Региональная сессия научного совета по неорганической химии АН СССР, посвященная проблемам бионеорганической химии. Фрунзе. 1980: Тезю докл. Фрунзе: Илим, 1980, с. 49.
138. Popov A. A., Veinstein E. F., Entelis S. G.: J. Macromolec. Sci. A, 1974, v. 11, No. 4, p. 859.
139. Kopolow S., Mochacek Z., Takaki U., Smid J.: J. Macromolec. Sci. Chem. A. 1973, v. 7, No. 5, p. 1015.
140. Smid J., Wong L., Yarma A. J., Shah S. C.: Polymer Preprints, 1979, v. 20 No. 1, p. 1063.
141. Wong L. H., Smid J.: Polymer, 1980, v. 21, No. 2, p. 195.
142. Kimura K., Maeda T., Shono T.: Talanta, 1979, v. 26, No. 10, p. 945.
143. Smid J., In: IUPAC 1st Int. Symp. Polymer Heterocycles (Ring-opening). Warsaw-Jablonna, 1975, S. 1, p. 32.
144. Shah S. C., Kopolow S. L., Smid J.: Polymer, 1980, v. 21, No. 2, p. 188.
145. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И.: Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1979.

146. Santaniello E., Manzocchi A., Sozzani P.: Tetrahedron Letters, 1977, No. 47, p. 4581.
147. Ricard A.: Europ. Polymer J. 1979, v. 15, No. 1, p. 1.
148. Кузаев А. И., Помозайло А. Д., Мамбетов У. А.: Высокомолек. соел. А, 1981, т. 23, № 1, с. 213.
149. Blumberg A. A., Pollack S. S., Hoeve C. A. J.: J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, No. 6, p. 2499.
150. Wetton R. E., James D. B., Warner F. P., In: Ions Polymers. Symp. 176th Meet. Maiami Beach, Fla, 1978. Washington, 1980, p. 253.
151. Tőke L., Szabó G. T.: Acta Chim. Acad. Scient. Hung., 1977, v. 93, No. 3—4, p. 421.
152. Tőke L., Szabó G. T., Aranyosi K.: Acta Chim. Acad. Scient. Hung., 1979, v. 100, No. 1—4, p. 257.
153. Tőke L., Szabó G. T., Somogyi-Werner K.: Acta Chim. Acad. Scient. Hung., 1979, v. 101, No. 1—2, p. 47.
154. Balasubramanian D., Sukumar Prema, Chandani Bina: Tetrahedron Letters, 1979, No. 37, p. 3543.
155. Iwamoto R., Saito Y., Ishihara H., Tadokoro H.: J. Polymer Sci. A, 1968, v. 2, No. 6, p. 1509.
156. Yokoyama M., Iskihara H., Iwamoto R., Tadokoro H.: Macromolecules, 1969, v. 2, No. 2, p. 184.
157. Ono K., Konami H., Murakami K.: J. Phys. Chem., 1979, v. 83, No. 20, p. 2665.
158. Ничуговский Г. Ф., Зозуля А. П.: А. с. 454227 (СССР). Опубл. в Б. И., 1974, № 47.
159. Sims G. E. C., Snape T. J.: Analyt. Biochem., 1980, v. 107, No. 1, p. 60.
160. Blasius E., Janzen K.-P., Klautke G.: Z. analyt. Chem., 1975, B. 277, No. 5, S. 374.
161. Sogah C. D. Y., Cram D. J.: J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, No. 11, p. 3038.
162. Sogah C. D. Y., Cram D. J.: J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, No. 11, p. 3035.
163. Тарноруцкий М. М., Школьникова Л. С , Лорей А. К., Диндойн В. И., Зыкова Л. И.: Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 11, с. 817.
164. Алферова Л. В., Топоркова Е. Б., Алексюк Г. П., Завирюха А.: с. 761905 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1980, № 33.
165. Zsadon B., Szilasi M., Tüdős F., Fenyvesi E., Szejtli J.: Stärke, 1979, B. 31, No. 1, S. 11.
166. Hoffman J. L.: Anal. Biochem., 1970, v. 33, No. 2, p. 209.
167. Szejtli J., Fenyvesi E., Zsadon B.: Stärke, 1978, B. 30, No. 4, S. 127.
168. Harada A., Furue M., Nozakura S.: Polymer J., 1980, v. 12, No. 1, p. 29.
169. Бектуров Е. А., Бимендина Л. А.: Интерполимериые комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977.
170. Kabanov V. A.: Plenary and Main Lect. Int. Symp. Macromolec. Helsinki, 1972. London, 1973, p. 121.
171. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А.: Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 941.
172. Тарноруцкий М. М., Енимахов В. Н., Школьникова Л. С., Мишенов Ю. М., Гребенщикова В. А.: Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 4, с. 222.
173. Osada Y., Sato M.: Polymer Letters, 1976, v. 14, No. 3, p. 129.
174. Osada Y., Sato M.: J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1976, No. 1, p. 175.
175. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Сергиева Е. И., Антипина А. Д., Кабанов В. А.: Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 1133.
176. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Литманович А. А., В кн.: Международный симпозиум по макромол. хим. СССР. Ташкент, М.: Наука, 1978, с. 39.
177. Салтыбаева С. С., Бимендина Л. А., Бектуров Е. А.: Изв. АН КазССР, Серуя Хим., 1980, № 4, с. 37.
178. Varma A. J., Majewicz T., Smid J.: J. Polymer Sci., Polymer. Chem. Ed., 1979, v. 17, No. 6, p. 1573.
179. Pitha J., Smid J.: Biochim et Biophys. acta, 1976, v. 425, p. 287.
180. Kimura K., Maeda T., Tamura H., Shono T.: J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem., 1979, v. 95, No. 1, p. 91.
181. Jaber A. M. Y., Moody G. J., Thomas J. D. R.: Analyst Des., 1977, v. 102, p. 943.
182. Breslow R., Kohn H., Siegel B.: Tetrahedron Letters, 1976, No. 20, p. 1645.
183. Akabori S., Miyamoto S., Tanabe H.: J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, No. 10, p. 491.
184. Akabori S., Miyamoto S., Tanabe H.: J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, No. 12, p. 3933.
185. Агаев Ф. Х., Абдуллабеков И. М., Мовсумзде М. М., Шабанов А. П.: Азерб. ХИМ. Ж., 1977. № 1, с. 39.
186. Mathias L. J., Al-Jumah R.: Polymer News, 1979, v. 6. No. 1, p. 9.

Fordította:
Péter Antal

SZÉN—KLÓR KÖTÉS ELEKTROKATALITIKUS REDUKTÍV HASÍTÁSA PLATINÁZOTT PLATINAELEKTRÓDON

HORÁNYI GYÖRGY

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

TORKOS KORNÉL

*(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános és Szervetlen Kémiai Tanszéke, Budapest)***

Szerves vegyületek halogénszármazékainak platinaelektródon lejátszódó elektrokatalitikus reakcióira vonatkozóan viszonylag kevés irodalmi adat áll rendelkezésre. Ez a körülmény különösen szembetűnő, ha az alifás alkoholok, ketonok, aldehidek telítetlen és aromás vegyületek oxidációs és redukciós reakcióival kapcsolatos kiterjedt kutatást vesszük összehasonlítási alapnak. Kétségtelen, hogy az utóbbi reakciók gyakorlati és elvi szempontból ez idő szerint lényegesen fontosabbnak tűnnek, mint például a halogénezett származékok olyan elektrokatalitikus átalakulása, mint a halogén—szén kötés reduktív hasítása, de ez korántsem jelenti azt, hogy teljesen érdektelenek volnának a halogénezett származékok elektrokatalitikus átalakulásai. E reakcióknak részletesebb vizsgálata egyrészt új felismerésekhez vezethet, másrészt hézagmentessé teheti a platinaelektródon lejátszódó elektrokatalitikus reakciókról alkotott általános képet. Valószínűleg ezzel is magyarázható, hogy az elmúlt évtizedben napirendre került az egyszerű szerves vegyületek halogénezett származékainak elektroszorpciós és elektrokatalitikus folyamatainak vizsgálata platinaelektródon [1]—[5]. Az elektroszorpciós vizsgálatok az adszorbeált molekulák természetének felderítésére irányultak s csak kevés információt szolgáltattak a stacionárius elektrokatalitikus folyamatokra vonatkozóan. Az adszorpciós vizsgálatok zömmel a metán és ecetsav klórozott származékainak tanulmányozására irányultak. E vizsgálatok alapján elsősorban azt a következtetést vonták le, hogy a szóbanforgó vegyületek adszorpciója során a C—Cl és C—H kötések hasadásával erősen kemiszorbeálódó molekulák jönnek létre, melyek irreverzibilisen foglalják el az elektród felületi helyeit. Az utóbbi megállapítás csak bizonyos fenntartással fogadható el, mert eleve kizárja a stacionárius reakciók lejátszódásának lehetőségét. Ezért nélkülözhetetlennek látszott, hogy a leggyakrabban vizsgált rendszerek, a klórozott származékok esetében, részletesebben tanulmányozzuk a halogén reduktív hasítását eredményező reakciókat. Ezekről a vizes közegben savas oldatokban végzett vizsgálatokról adunk áttekintést a következőkben.

* 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59—67.
** 1088 Budapest, Múzeum krt. 6—8.

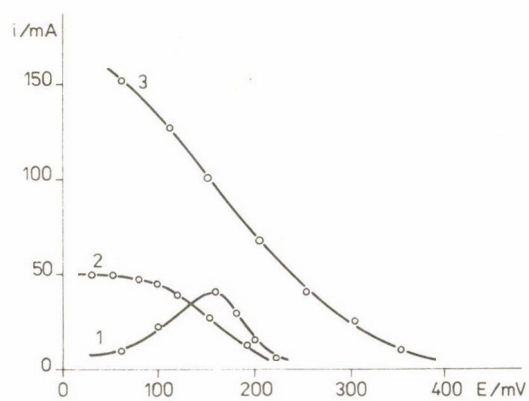
CH_2Cl_2, $CHCl_3$ és CCl_4 polarizációs görbéit az 1. ábra mutatja. Mivel ezeknek a vegyületeknek az oldékonysága vizes oldatokban kicsi, mindhárom esetben telített oldatról van szó. Egyidejűleg jelen van a szerves és a vizes fázis, s intenzív keveréssel lehet biztosítani a szerves komponens állandó, viszonylag gyors beoldódását a vizes fázisba. Mindhárom esetben gázalakú termék képződése figyelhető meg. A képződött gáz főtömege CH_4-nek bizonyul s emellett még CH_3Cl és a kiindulási anyag gőzei találhatók. Ilymódon az alábbi reakciósor írható fel:

$$CCl_4 \xrightarrow{2H^+ + 2e} CHCl_3 \xrightarrow{2H^+ + 2e} CH_2Cl_2 \xrightarrow{2H^+ + 2e} CH_3Cl \xrightarrow{2H^+ + 2e} CH_4$$

A $2CH_3Cl \xrightarrow{2H^+ + 2e} CH_3—CH_3$ reakció nem játszik jelentős szerepet mivel etán a termékek között csak elenyésző mennyiségben (1%-nál kisebb) található. A legfontosabb következtetéseket az alábbiakban foglalhatjuk össze.

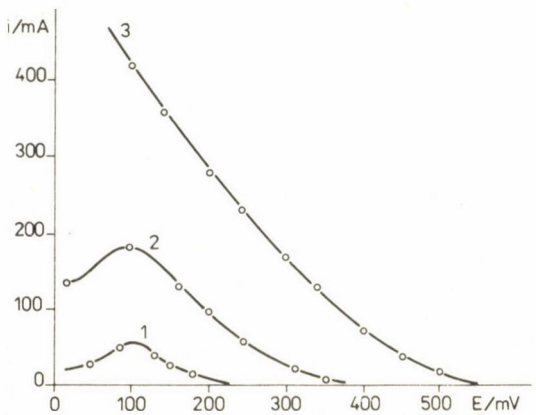
1. Minden kétséget kizáróan megállapítható, hogy savas közegben platinázott platinán lejátszódik a klórozott metánszármazékok redukciója, s végtermékként metán képződik.

2. CH_2Cl_2 esetében a polarizációs görbe alakja a várttól eltér, sebesség maximum tapasztalható a potenciál függvényében. Ilyen görbealakot a reagáló partnerek pl. adszorbeált hidrogén és adszorbeált szerves vegyület kölcsönös kiszorítása esetén lehet elképzelni. Sajnálatos módon a vizsgált vegyületek korlátozott oldékonysága, másrészt a polarizációs vizsgálatok során fellépő „öregedési" problémák (időben lassan változó polarizációs viselkedés) miatt túlságosan messzemenő következtetéseket nem lehet levonni. A felsorolt nehézségek jelentős részét az ecetsavszármazékok esetében el lehet kerülni, s így ezek a vegyületek sokkal alkalmasabb modellnek látszanak mint a metán származékai. Ezeket a vizsgálatokat tekintjük át a következő részben.

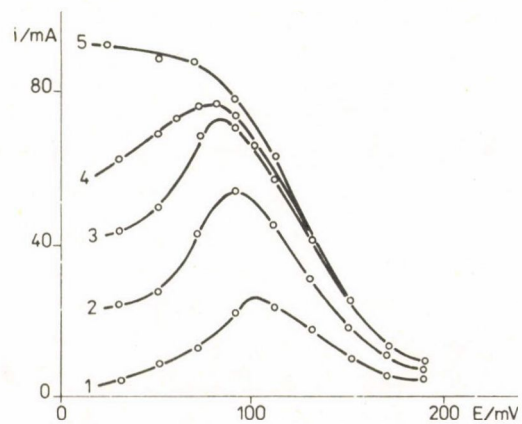


1. ábra. CH_2Cl_2 (1); $CHCl_3$ (2); CCl_4 (3) polarizációs görbéje (alapelektrolit 1 mol dm^{-3} H_2SO_4, telített a szerves komponensre nézve)

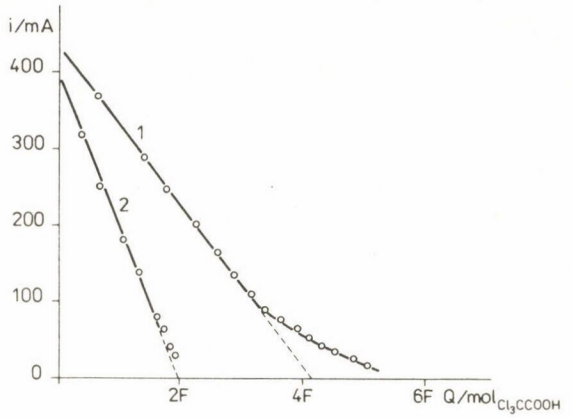
$ClCH_2COOH$, $Cl_2CHCOOH$ és Cl_3CCOOH polarizációs görbéit mutatjuk be a 2. ábrán. Rögtön szembetűnik, hogy a CH_2Cl_2 redukciója esetében észlelt görbealak (1. ábra) mind a mono- mind a diklór származéknál egyaránt tapasztalható. Jelen esetben lehetőség nyílik arra, hogy megvizsgáljuk hogyan befolyásolja a koncentráció változtatása a polarizációs görbe alakját. $ClCH_2COOH$ esetében tapasztalható jelenségeket tükrözi a 3. ábra. A görbékből megállapítható, hogy a koncentráció növelésével a polarizációs görbén mutatkozó maximum egyre pozitívabb irányba tolódik el s egyúttal egyre inkább ellaposodik és bizonyos koncentráció érték felett már egyáltalán nem jelenik meg. Hasonló viselkedés figyelhető meg $Cl_2CHCOOH$ redukciója esetében is.



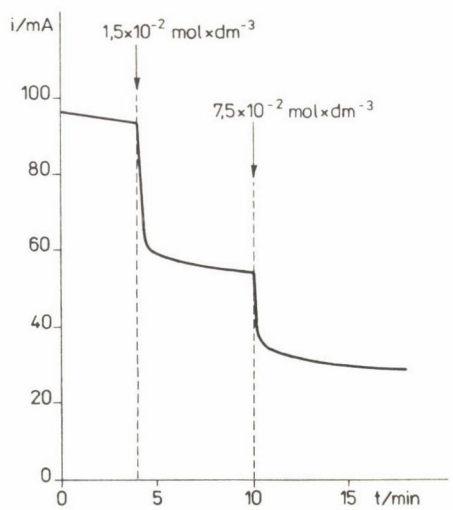
2. ábra. $ClCH_2COOH$ (1), $Cl_2CHCOOH$ (2), Cl_3CCOOH (3) polarizációs görbéje (alapelektrolit 1 mol dm^{-3} H_2SO_4, $c = 2 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3})



3. ábra. Polarizációs görbék különböző $ClCH_2COOH$ koncentrációk esetén. (1) 1×10^{-2}; (2) $3{,}7 \times 10^{-2}$; (3) 1×10^{-1}; (4) $2{,}4 \times 10^{-1}$ (5) 9×10^{-1} mol dm^{-3}



4. ábra. Áram — áthaladt töltés összefüggés $1{,}65 \times 10^{-3}$ mol Cl_3CCOOH 100 mV-on végzett redukciója esetén, metanol kemiszorpcióját megelőzően (1), metanol kemiszorpciója után (2)



5. ábra. Kloridionok hatása $ClCH_2COOH$ redukciójának sebességére 100 mV-on ($c = 5 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}). A HCl adagolása a rendszerbe a nyíllal jelzett időpontokban történt

A mono- és diklór származékok viselkedése között a legjelentősebb különbség az, hogy az utóbbi redukciójának sebessége már + 300 mV-on számottevő értéket ér el addig az előzőnél ugyanez csak 200 mV körül figyelhető meg.

Itt kell felhívni a figyelmet arra, hogy a Cl_3CCOOH redukciója 500 mV-nál pozitívabb potenciálokon is lejátszódik, s maximum a polarizációs görbén még kis koncentrációk esetén sem tapasztalható.

Mindhárom származék esetében a redukció végterméke az ecetsav. A polarizációs görbék helyzetéből azonban az következik, hogy a Cl_3CCOOH teljes redukciója

csak 200—300 mV-nál negatívabb potenciálokon várható. 300 és 500 mV között a redukció csak $Cl_2CHCOOH$ képződésével járhat ugyanis az utóbbi vegyület redukciója csak 300 mV-nál negatívabb potenciálokon következik be.

A fentihez hasonló szelektív redukció azonban kis potenciálokon is megvalósítható ha a platinázott platinaelektródon előzetesen metanolt kemiszorbeáltatunk, tehát az elektródot módosítjuk. Ezt szemlélteti a 4. ábra, amelyből az következik, hogy a metanollal kezelt felület esetén még 100 mV-on is csak egyetlen klóratom lehasítása következik be a triklórecetsav redukciója során.

A halogénezett ecetsav származékok redukciójának egyik érdekes sajátsága, hogy a redukció során képződő Cl^- ionok jelentős mértékben befolyásolják a redukció sebességét. Ezt szemlélteti az 5. ábra. A reakciósebesség csökkenése feltehetően a Cl^- ionok specifikus adszorpciójával áll kapcsolatban akár úgy, hogy a reagáló molekulák adszorpciós kiszorítása történik akár úgy, hogy megváltozik a kettős réteg szerkezete.

A metán és ecetsav származékok redukciójánál tapasztalt jelenségek értelmezése [7]

A C—X (X-halogén) kötés elektrokémiai hasítására általában az alábbi reakciósémát javasolják az irodalomban [6]

$$R—X + e \rightarrow [R^{\delta\theta} \ldots X^{\delta\theta}]$$

$$[R^{\delta\theta} \ldots X^{\delta\theta}] \rightarrow R^{\cdot} + X^-$$

$$R^{\cdot} \xrightarrow{} R—R$$

$$R^{\cdot} \xrightarrow{+1e} R^- \xrightarrow{H^+} RH$$

Platinaelektród esetében azonban még figyelembe kell venni azt is, hogy — legalábbis nem túlságosan nagy pozitív potenciálokon — az $R^{\cdot}$ gyök adszorbeált H atomokkal is reagálhat:

$$H^+ + e \rightarrow H_a$$

$$R^{\cdot} + H_a \rightarrow RH$$

A reakciót lényegében mindig megelőzi egy adszorpciós lépés, s számos megfigyelés valóban amellett tanúskodik, hogy az adszorpciónak jelentős szerepe van. Ezek közül elsősorban a Cl^- ionok előzőekben bemutatott inhibiáló hatását, s még azt a már tárgyalt megfigyelést lehet megemlíteni, hogy több származék esetében tapasztalható a sebesség csökkenése olyan potenciálokon amelyeken a hidrogén adszorpció jelentőssé válik. A kinetikai tárgyalás szempontjait tartva szem előtt a redukció első lépéseit az előzőek alapján a következő egyenletekkel jellemezhetjük [7]

$$[R—X]_0 \rightleftarrows [R—X]_a \qquad \text{(a)}$$

$$[R—X]_a \xrightarrow{\text{lassú}} [R^{\cdot}]_a + X^- \qquad \text{(b)}$$

A halogénszármazékra nézve adszorpciós egyensúlyt tételezünk fel. Arról azonban nem szabad megfeledkezni, hogy $[R—X]_a$-ra vonatkoztatott egyensúlyi borítottság az oldószerrel, ionokkal, hidrogénnel, a közti és végtermékekkel kialakuló konkurens adszorpció eredménye. A (b) lépés sebességére (w) felírható legegyszerűbb összefüggés

$$w = k\theta_{R-X} 10^{-bE} \qquad (1)$$

alakban adható meg, amelyben $b = \beta F/RT$ és $0 < \beta < 1$. θ_{R-X}-t R—X koncentrációjának és a potenciálnak a függvényeként adható meg (ha egyébként más paraméterek változásával nem kell számolnunk). Korábbi vizsgálatok alapján ismeretes [8], [9], hogy platinaelektródon egyszerű szerves anyagok és anionok adszorpciója jó közelítéssel a

$$\theta = \sum \alpha_i \frac{K_0^i c\, 10^{B_i(E-E_0^i)}}{1 + K_0^i c\, 10^{B(E-E_0^i)}} \qquad (2)$$

formában adható meg. α_i, K_0^i, B_i és E_0^i állandók, c a vizsgált anyagfajta koncentrációja. Továbbra is a legegyszerűbb esetnél maradva ($i = 1$)

$$\theta_{R-X} = \frac{K_0 c\, 10^{B(E-E_0)}}{1 + K_0 c\, 10^{B(E-E_0)}} \qquad (3)$$

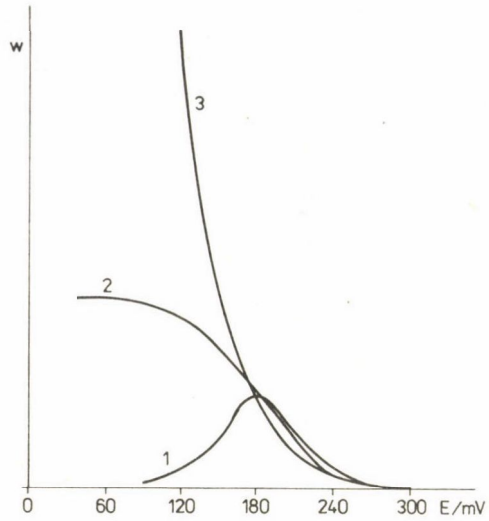
összefüggést kapjuk. A (3) összefüggés felhasználása a kinetikai megfontolásoknál lényegében azt jelenti, hogy feltevéseink szerint a felület többféle típusú aktív helyei közül csak az egyik fajtán játszódik le a reakció. Ekkor (1) és (3) egyenlet felhasználásával a

$$w = k \frac{10^{B(E-E_0')}}{1 - 10^{B(E-E_0')}} 10^{-bE} \qquad (4)$$

összefüggéshez jutunk, amelyben

$$E_0' = E_0 - \frac{1}{B} \log K_0 c \qquad (5)$$

A (4) egyenlet legalábbis a tendenciákat illetően összhangba hozható a kísérleti eredményekkel. Ezt szemlélteti a 6. ábra. Rögzített E_0' és b értékek esetén B nagyságától függően mindazok a görbealakok megkaphatók, amelyeket a különböző halogénszármazékok polarizációs vizsgálatánál megfigyeltünk. Természetesen legfeljebb csak arról beszélhetünk, hogy a javasolt leegyszerűsített kinetikai leírás nem mond ellent a kísérleti eredményeknek, de ahhoz, hogy mélyebb összefüggéseket derítsünk fel további vizsgálatokra, például a különböző klórozott származékok adszorpciójának tanulmányozására volna szükség.

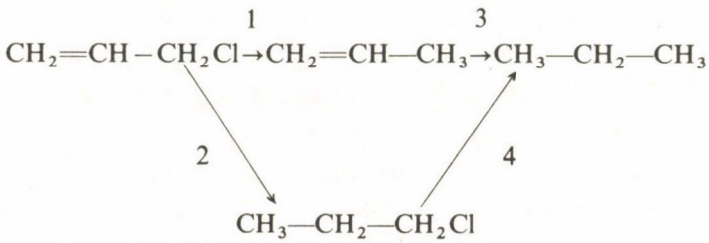


6. ábra. Számított w – E görbék. $E'_0 = 180$ mV; $b = 1/60$ mV^{-1}; $B = 1/30$ mV^{-1} (1); 1/60 mV^{-1} (2); 1/120 mV^{-1} (3)

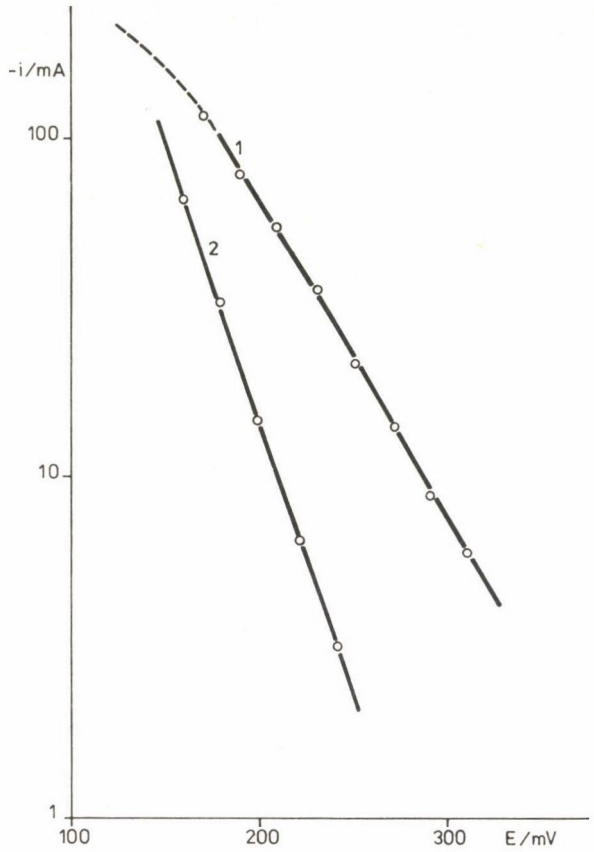
Speciális helyzetű szén—klór kötések elektrokatalitikus hasítása

Allil-klorid elektrokatalitikus redukciója [11]

Allil helyzetű C—OH kötéseket tartalmazó vegyületek redukciójának vizsgálata kapcsán kitűnt [10], hogy a várakozásokkal ellentétben a C—OH kötés hasítása számos esetben lényegesen nagyobb sebességgel játszódik le, mint a kettős kötés telítése. E megfigyelések alapján hasonló jelenségeket várnánk allil helyzetű C—Cl kötések esetében is. Ezek szerint az allil-klorid redukciója az alábbi sémával volna jellemezhető:



Mind a kettős kötés, mind a C—Cl kötés részt vehet a redukciós folyamatban. A fenti sémában szereplő reakciólépések sebességétől függően a közti termékek viszonylagos mennyisége a reakció közben igen különböző lehet, így a közti termékek elemzése jelentős mértékben hozzájárulhat a valóságos reakcióutak felderítéséhez.



7. ábra. Allil-klorid (telített oldat) (1) és allil-amin ($c = 10^{-1}$ mol dm^{-3}) (2) polarizációs görbéje (1 mol dm^{-3} H_2SO_4 alapoldat)

A 7. ábra 1. görbéje az allil-klorid polarizációs viselkedését szemlélteti. lg i és E között lineáris összefüggés tapasztalható. Az egyenes iránytangense $1/140\ mV^{-1}$ körül van, ami arra enged következtetni, hogy a sebességmeghatározó lépés egy töltésátlépési folyamat. Ez egyúttal arra is enged következtetni, hogy a sebességmeghatározó lépés nem lehet részlépése a kettős kötés telítését eredményező folyamatnak, ugyanis ilyenkor $1/60\ mV^{-1}$ meredekségű egyenest kellene kapni. Hogy tényleg erről van szó azt legjobban az allil-klorid és az allil-amin polarizációs görbéjének összehasonlításából tűnik ki. Az utóbbi esetben az egyetlen redukciós folyamat csak a kettős kötés redukciója lehet. Mint a 7. ábra 2. görbéjéből következik az allil-amin polarizációs görbéjének meredeksége $1/60\ mV^{-1}$ körül van, s így a redukció savas közegben feltehetően az alábbi séma szerint játszódik le.

$$CH_2{=}CH{-}NH_3^+ \rightarrow [CH_2{-}\underset{\vdots}{CH}{-}\underset{\vdots}{CH_2}NH_3^+]_a$$

$$H^+ + e \rightleftharpoons H_a$$

$$[CH_2{-}CH{-}CH_2{-}NH_3^+]_a + H_a \xrightarrow{\text{lassú}} [CH_3{-}CH{-}CH_2{-}NH_3^+]_a$$

$$[CH_3{-}CH{-}CH_2{-}NH_3^+]_a + H_a \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_3^+$$

Mindezek figyelembevételével arra a következtetésre kell jutnunk, hogy minden valószínűség szerint a C—Cl kötés hasítását kell az allil-klorid redukciójának első lépésének tekintenünk. Ha ez így van akkor a gáz alakú termékek között jelentős mennyiségű propént kell találni. Az I. táblázat adatai ezzel a várakozással összhangban álló eredményekről tanúskodnak. A propén/propán arány jelentős mértékben nő a potenciál pozitív irányú változtatásával. Ez a megfigyelés amellett szól, hogy a propán a propén hidrogéneződésével jön létre.

Korábban kimutattuk [12], hogy metanol kemiszorpciójával jelentős mértékben inhibiálni lehet a kettős kötések elektrokatalitikus telítését. Jelen esetben e módszer segítségével bizonyítani lehet, hogy az elsődleges reakció a propén képződése. Ezt szemlélteti a 2. táblázat. Metanol kemiszorpciójával módosított elektródon a

1. táblázat

A gázalakú termékek összetétele különböző potenciálokon allil-klorid redukciója során

Potenciál mV	Összetétel %	
	C_3H_8	C_3H_6
30	92	7
40	82	17
60	71	28
100	49	50

2. táblázat

Metanol kemiszorpciójának hatása a termékösszetételre allil-klorid redukciója esetén

Vegyület	E/mV	Összetétel %	
		Előkezelés nélkül	Előkezelés után
C_3H_8	60	71	26
	80	55	17
C_3H_6	60	28	63
	80	44	82

propén/propán arány lényegesen nagyobb, mint az előkezeletlen elektródon. Végeredményben arra a megállapításra kell jutnunk, hogy a sebességmeghatározó töltésátlépéssel járó folyamat vagy a

$$CH_2{=}CH{-}CHCl + e^- \rightarrow [CH_2{=}CH{-}CH^{\cdot}]_a + Cl^-$$

vagy a

$$CH_2{=}CH{-}CHCl \rightleftarrows CH_2{-}CH{-}CH^+ + Cl^-$$
$$CH_2{=}CH{-}CH^+ + e^- \rightarrow [CH_2{=}CH{-}CH^{\cdot}]_a$$

egyenlettel jellemzett reakció lehet. Természetesen az adszorbeált allil gyök adszorbeált hidrogénnel reagálva propént eredményez.

Klorál-hidrát redukciója [11]

A klorálhidrát is kétfajta redukálható csoportot tartalmaz, egyrészt a C—Cl kötést másrészt a hidratált oxo csoportot. Az oxovegyületek [13] és egyszerű halogénezett származékok redukciójának tanulmányozása alapján elvileg az alábbi bonyolult reakcióséma szerint játszódhat le a klorálhidrát redukciója.

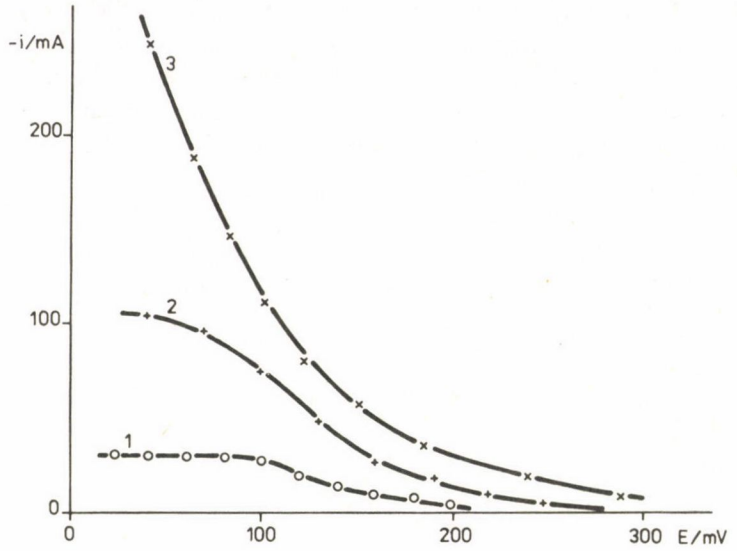
Valamennyi lehetséges lépés részletes elemzése igen nagy feladat volna, de a kísérleti eredmények alapján arra a megállapításra lehet jutni, hogy az alapvető kérdések tisztázásához erre nincs is szükség.

$$\begin{array}{ccccccc}
Cl_3C{-}CH_3 & \xrightarrow{4} & Cl_2CH{-}CH_3 & \xrightarrow{8} & ClCH_2{-}CH_3 & \xrightarrow{13} & CH_3{-}CH_3 \\
\downarrow 1 & & \downarrow 6 & & \downarrow 11 & & \downarrow 16 \\
Cl_3C{-}CH(OH)_2 & \xrightarrow{3} & Cl_2CH{-}CHO & \xrightarrow{9} & ClCH_2{-}CHO & \xrightarrow{14} & CH_3{-}CHO \\
\downarrow 2 & & \downarrow 7 & & \downarrow 12 & & \downarrow 17 \\
Cl_3C{-}CH_2OH & \xrightarrow{5} & Cl_2CH{-}CH_2OH & \xrightarrow{10} & ClCH_2{-}CH_2OH & \xrightarrow{15} & CH_3{-}CH_2OH
\end{array}$$

A különböző koncentrációknál felvett polarizációs görbéket a 8. ábrán tüntettük fel. Kis koncentrációknál keverésfüggő diffúziós határáram tapasztalható. Nagy koncentrációknál 100 mV-nál pozitívabb potenciálokon lineáris lg i – E összefüggéssel írható le a polarizációs görbe, melynek meredeksége 1/180—1/200 mV^{-1} értékek között mozog, vagyis aligha lehet szó olyan egyszerű sebességmeghatározó lépésről, mint az allil-klorid esetében. A redukcióra vonatkozó további lényeges megfigyelések az alábbiakban foglalhatók össze.

1. A redukció közben gáz alakú termékek képződése figyelhető meg. A képződött gáz összetétele 90% C_2H_6 és 10% CH_4. Lényeges megállapítás az is, hogy a gázfázisban $CH_3{-}CH_2Cl$ nem található.

2. Adott mennyiségű klorálhidrát teljes kimerítő redukciója alapján megállapítható, hogy a redukciós folyamatban egy mól klorálhidrátra számolva átlagosan valamivel több, mint 10 mól elektron vesz részt.



8. ábra. Klorálhidrát polarizációs görbéje különböző koncentrációknál (1) 2×10^{-3}; (2) $1{,}6 \times 10^{-2}$; (3) 4×10^{-2} mol dm^{-3}

3. Az elektroredukció során képződött gáz alakú termék térfogatának méréséből megállapítható, hogy 1 mól gáz alakú termék (90% C_2H_6, 10% CH_4) képződéséhez szintén valamivel több, mint 10 mól elektronra van szükség. E kísérleti eredmények alapján az etán képződésére az alábbi bruttó reakció javasolható:

$$Cl_3CCH(OH)_2 + 7H^+ + 10e^- \rightarrow CH_3—CH_3 + 2H_2O + 3Cl^-$$

A metán képződésére elvileg két alternatíva jöhet számításba:

a) $Cl_3CCH(OH)_2 + 9H^+ + 12e^- \rightarrow 2CH_4 + 2H_2O + 3Cl^-$

b) $Cl_3CCH(OH)_2 + 7H^+ + 10e^- \rightarrow CH_3OH + CH_4 + H_2O + 3Cl^-$

Végeredményben megállapítást nyert, hogy a klorál mintegy 90%-a etánná alakítható. Választ kell adni még arra a kérdésre, hogy a bemutatott reakciósémában vázolt lehetséges utak közül melyiken következik be ez az átalakulás. Független kísérletekkel igazolni lehetett, hogy a Cl—CH_2—CH_2OH nem redukálható olyan potenciálokon, amelyeknél a klorál etánt eredményező redukciója már jelentős sebességgel játszódik le. Így a reakciósémában szereplő 2, 5, 10; 3, 7, 10; 3, 9, 12 reakciólépésekből álló reakciók létezése esetén $ClCH_2$—CH_2OH volna a redukció végterméke, s ennek képződésére a következő bruttó egyenlet írható fel:

$$Cl_3CCH(OH)_2 + 4H^+ + 6e^- \rightarrow HOCH_2—CH_2Cl + H_2O + 2Cl^-$$

Ebben a reakcióban szereplő elektronok száma nagyon távol esik a kísérletileg talált értéktől. Így biztosra vehetjük, hogy ez a reakció valóban nem játszik jelentős szerepet.

Ugyanakkor megállapítható az is, hogy az etánt eredményező reakcióútban csak alárendelt szerepet játszhatnak az 1, 6 és 11 reakciólépések is, ugyanis a gázfázisban közti termékként nem található $ClCH_2CH_3$. Ezzel szemben a folyadékfázisból redukció közben erőteljes argon buborékoltatás segítségével acetaldehid űzhető ki. Így arra a következtetésre kell jutnunk, hogy az etán képződésének legvalószínűbb útja a 3, 9, 14 és 16 lépésből álló reakciósor.

Az oxo csoporthoz képest α helyzetű C—OH és C—Cl kötések [14] hasítása között nagyfokú párhuzam áll fenn. Mindkét esetben az oxo csoport átalakulását megelőzi a megfelelő C—Y kötés (Y=OH, Cl) hasítása pl.:

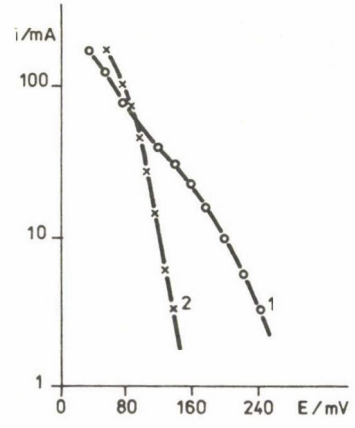
$$H_2C(OH)—CHO \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3—CH_3$$

$$H_2C(Cl)—CHO \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3—CH_3$$

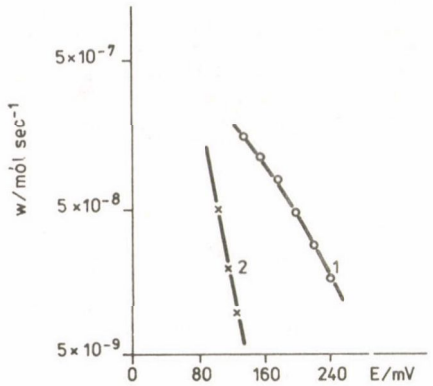
Klór-benzol redukciója

Aromás gyűrűhöz kapcsolódó halogén elektrokatalitikus reduktív hasításának tanulmányozására a klórbenzol kínálkozik a legalkalmasabb modellként. (F származékok esetén túlságosan kicsi volna a reakciókészség, Br és I származékok esetén a redukció során képződő anion túlságosan erős kemiszorpciója jelentősen bonyolítaná a jelenségeket.)

A 9. ábrán a klórbenzol és a benzol polarizációs görbéjét tüntettük fel. Mindenekelőtt azt kell fontolóra vennünk, hogy az aromás mag redukciója termodinamikai okokból a legkedvezőbb esetben sem játszódhat le 150—170 mV-nál



9. ábra. Benzol (2) és klór-benzol (1) polarizációs görbéje



10. ábra. A kiindulási anyag fogyására vonatkoztatott reakciósebesség potenciálfüggése klórbenzol (1) és benzol (2) esetén

pozitívabb potenciálon. (Ezt jól szemléltetik pl. a következő standard potenciálértékek (E^0): benzol/ciklohexán: $E^0 = 0{,}17$ V; benzol/ciklohexén: $E^0 = 0{,}06$ V; toluol/metil-ciklohexán: $E^0 = 0{,}16$ V, fluor-benzol/fluor-ciklohexán: $E^0 = 0{,}16$ V.) Így a 150 mV-nál pozitívabb potenciáloknál tapasztalt áram klórbenzol esetében csak a halogén reduktív hasításának tulajdonítható. Erről egyébként az oldatban megjelenő Cl^- ionok kimutatásával is meg lehetett győződni. 130—150 mV-nál negatívabb potenciálokon természetesen megindul a klórbenzolból képződött benzol redukciója is, s ezeken a potenciálokon a redukció végterméke ciklohexán lesz. A benzol és klórbenzol polarizációs görbéinek összehasonlítása bizonyos mértékig megtévesztő, mert ugyanaz az áram a két esetben más és más reakciósebességnek felel meg. A benzol—ciklohexán átalakulás mólonként 6F, míg a klórbenzol—benzol átalakulás csak 2F töltés áthaladásával jár. Ennek megfelelően a kiindulási anyag fogyására vonatkoztatott sebességek között a különbség háromszor nagyobb lesz, mint a polarizációs görbék esetében. Ezt tüntettük fel a 10. ábrán. Mindez azt jelenti, hogy a klór-benzol redukciójakor a leggyorsabb lépés a klór lehasítása, s így a klórciklohexán termék képződésének valószínűsége nagyon kicsi.

További érdekessége a klórbenzol redukciójának az, hogy 150 mV-nál pozitívabb potenciálokon az elektród felületének jelentős részét az aromás gyűrű révén kemiszorbeált molekulák foglalják el. A reduktív hasítást megelőző adszorpciós lépés ezért feltehetően a sztérikus okok miatt el nem foglalt helyeken történik. Minden valószínűség szerint ez az adszorpció a klórbenzol Cl-atomjainak közreműködésével következik be, s a redukció mechanizmusa hasonló lehet az allil-klorid esetében feltételezett mechanizmushoz.

Összefoglalás

A szén—klór kötés reduktív elektrokatalitikus hasítását vizsgáltuk platinázott platinaelektródon savas közegben néhány egyszerű vegyület esetében (metán és ecetsav klórozott származékai, allil-klorid, klorál-hidrát és klór-benzol). A polarizációs sajátságok és e reakciók közti és végtermékeinek elemzése alapján az elektroszorpciós folyamatok figyelembevételével a folyamatok kinetikájára és mechanizmusára vonatkozóan vontunk le következtetéseket.

Summary

Electrocatalytic reductive cleavage of C—Cl bond has been studied at a platinized platinum electrode in acidic medium in the case of some simple chlorinated organic compounds (chlorinated derivatives of methane and acetic acid, allylchloride, chloral hydrate and chlorobenzene). On the basis of the investigation of the polarization behaviour, the products and intermediates occurring in the course of the reactions kinetic and mechanistic aspects of the reactions studied are discussed.

IRODALOM

1. G. L. Arharova, G. A. Bogdanovszkij, L. G. Guskova: Elektrohimija *9*, 1729 (1973).
2. G. L. Arharova, G. A. Bogdanovszkij, G. D. Vovcsenko, Ju. B. Vasziljev: Elektrohimija *13*, 1295 (1977)
3. G. L. Arharova, G. A. Bogdanovszkij, Ju. B. Vasziljev: Elektrohimija *14*, 1875 (1978)
4. G. L. Arharova, G. A. Bogdanovszkij, Ju. B. Vasziljev: Elektrohimija *12*, 1479, 1774 (1976); *14*, 1515 (1978)
5. G. L. Arharova, G. A. Bogdanovszkij, G. D. Vovcsenko, Ju. B. Vasziljev: Elektrohimija *14*, 1052 (1978)
6. M. D. Hawley, in A. J. Bard and H. Lund (Eds), Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol. XIV, Marcel Dekker, New York, Basel, 1980, p. 1
7. G. Horányi, K. Torkos: J. Electroanal. Chem. *140*, 329 (1982)
8. G. Horányi: Electrochim. Acta *25*, 43 (1980; G. Horányi, E. M. Rizmayer, G. Inzelt: Isr. J. Chem. *18*, 136 (1979)
9. G. Horányi, J. Solt, F. Nagy: J. Electroanal. Chem. *31*, 95 (1971)
10. G. Horányi, G. Inzelt, K. Torkos: J. Electroanal. Chem. *101*, 101 (1979)
11. G. Horányi, K. Torkos: J. Electroanal. Chem. *154*, 181 (1983)
12. G. Horányi, K. Torkos: J. Electroanal. Chem. *111*, 279 (1980)
13. G. Horányi, M. Novák: Z. phys. Chem. NF, *75*, 323 (1971); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *75*, 369 (1973); Horányi Gy., Inzelt Gy., Torkos K.: Kémiai Közlemények *54*, 141 (1980).
14. G. Horányi, G. Inzelt, K. Torkos: J. Electroanal. Chem. *106*, 305 (1980)

A MAGYAR KÉMIAI ELNEVEZÉS ÉS HELYESÍRÁS SZABÁLYAI

FIZIKAI-KÉMIAI DEFINÍCIÓK ÉS JELÖLÉSEK

II. FÜGGELÉK, II. RÉSZ

HETEROGÉN KATALÍZIS

ELŐSZÓ

A heterogén katalízis magyar szabályzata az International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ajánlása* alapján készült, és a Magyar Tudományos Akadémia Kinetika és Katalízis Munkabizottsága hagyta jóvá.

A szabályzat összhangban van „A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai"-val** és „A kolloid- és felületkémiai definíciók és jelölések"-kel***.

A szabályzat SIMÁNDI LÁSZLÓ munkája. Szakmai lektorok: SCHAY GÉZA ÉS SZABÓ ZOLTÁN. Magyar nyelvi lektor: FÁBIÁN PÁL. Kémiai elnevezési és helyesírási lektor: FODORNÉ CSÁNYI PIROSKA.

* Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units — Appendix II. Part II: Heterogeneous Catalysis. Pure and Appl. Chem., *46*. 71—90. 1976.

** Szerkesztette Erdey-Grúz Tibor és Fodorné Csányi Piroska. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972. III. fejezet.

*** Kémiai Közlemények, *55*. 397—451. 1981.

TARTALOMJEGYZÉK

1. Definíciók és terminológia ... 297
1.1. Katalízis és katalizátorok ... 297
1.2. Adszorpció ... 298
1.2.1. Általános fogalmak ... 298
1.2.2. Kemiszorpció és fiziszorpció ... 299
1.2.3. A kemiszorpció típusai ... 302
1.2.4. Kemiszorpciós helyek ... 304
1.2.5. Az aktív helyek homogenitása ... 305
1.2.6. Aktív hely, aktív centrum ... 306
1.2.7. Adszorpciós izotermák ... 306
1.2.8. Bifunkciós katalízis ... 308
1.2.9. Az adszorpció és a deszorpció sebessége ... 309
1.3. A katalizátorok összetétele, szerkezete és textúrája ... 310
1.3.1. Általános fogalmak ... 310
1.3.2. Porozitás és textúra ... 310
1.4. Katalitikus reaktorok ... 312
1.5. A heterogén katalitikus reakció kinetikája ... 314
1.5.1. Általános fogalmak ... 314
1.5.2. Szelektivitás ... 315
1.5.3. Sebességi egyenletek ... 316
1.5.4. A kinetika és a mechanizmus összefüggése ... 318
1.5.5. A katalitikus helyek inhomogenitása ... 319
1.6. Transzportjelenségek a heterogén katalízisben ... 319
1.7. A katalitikus aktivitás csökkenése ... 320
1.7.1. Mérgezés és inhibíció ... 320
1.7.2. A dezaktiválódás általában ... 320
1.7.3. A dezaktiválódás fajtái ... 321
1.8. A katalitikus reakciók nevezéktana ... 322
1.8.1. Általános fogalmak ... 322
1.8.2. A heterogén katalízis elemi folyamatai ... 322
1.8.3. A felületi köztitermékek nevezéktana ... 324
1.9. A katalitikus reakciók nevezéktana ... 326
2. A jelölések és a rövidítések jegyzéke ... 327
3. A mennyiségek és fogalmak betűrendes tartalomjegyzéke ... 329

1. DEFINÍCIÓK ÉS TERMINOLÓGIA

1.1. KATALÍZIS ÉS KATALIZÁTOROK

A **katalízis** jelensége során valamely, viszonylag kis mennyiségben jelenlevő idegen anyag, a **katalizátor,** megnöveli egy adott kémiai reakció sebességét anélkül, hogy önmaga eközben elfogyna. Előfordulnak esetek, amelyekben adalékanyagok csökkentik a reakciósebességet. Ilyen hatást fejtenek ki például az inhibitorok különböző láncreakciókra vagy a katalizátormérgek különböző katalitikus reakciókra. A „negatív katalízis" kifejezés alkalmazása az ilyen jelenségekre nem ajánlható, helyette értelemszerűen az inhibíció, késleltetés vagy mérgezés kifejezéseket kell használni.

A katalizátor lehetővé teszi, hogy a reaktánsokból a termékek olyan **elemi folyamatok (elemi lépések)** révén keletkezzenek, amelyek katalizátor nélkül nem játszódhatnak le. Tegyük fel például, hogy az

$$A = C$$

reakció valamilyen mérhető vagy esetleg lényegében zérus sebességgel játszódik le. Az X anyag hozzáadása következtében a reakció számára a B köztitermeken át vezető új út nyílhat meg:

$$A + X \rightarrow B$$

$$B \rightarrow C + X$$

Amennyiben ez utóbbi reakcióút sebessége a nem katalizált reakció sebességéhez képest jelentős, az X anyag katalizátornak tekinthető. Ebben az értelemben a katalitikus reakció a gázfázisú láncreakciók láncfolytatási lépéseihez hasonló elemi lépések zárt sorrendje.

A katalizátor részt vesz a reakcióban, de minden egyes ciklus végén regenerálódik. Ezáltal egy katalizátoregység több egységnyi reaktáns átalakulását váltja ki (de l. az 1.7. fejezetet). Természetesen a katalizátor a termodinamikailag lehetséges reakciók közül akár egyet, akár többet is gyorsíthat.

Mivel a természet nem osztható fel merev kategóriákra, valószínűleg nem lehetséges a katalízis minden szempontból kifogástalan definíciója. A víz például elősegítheti két szilárd anyag reakcióját egymással azáltal, hogy mindkettőjüket feloldja. E jelenség a katalízis lehetséges példájának tűnhet, azonban az oldószerhatásokat általában nem tekintjük katalízisnek. Az oldatreakcióknál fellépő kinetikus sóhatás ugyancsak nem tartozik a katalízis tárgykörébe. A katalizátor anyagi

természetű kell legyen, tehát a rendszerrel közölt hőenergiát nem nevezzük katalizátornak, bár hő hatására a reakciósebesség általában megnő. Ugyanez érvényes a klór és a hidrogén közötti reakciót kiváltó fényre.

A katalizátort meg kell különböztetni az iniciátortól. Az **iniciátor** láncreakciót indít, pl. a di(*terc*-butil)-peroxid megindítja a sztirol polimerizációját, azonban az iniciátor elfogy a reakcióban, tehát nem tekinthető katalizátornak.

Homogén katalízis esetén mind a reaktánsok, mind pedig a katalizátor molekulárisan diszpergált rendszert alkot egyetlen fázisban.

Heterogén katalízis esetén a katalizátor külön fázist képez. A szokásos esetekben a katalizátor kristályos vagy amorf szilárd test, a reaktánsok és a termékek pedig egy vagy több fluid fázist alkotnak. A katalitikus reakció a szilárd test felületén játszódik le, és ideális esetben sebessége a katalizátor felületével arányos. A gyakorlatban azonban a sebességet transzportfolyamatok korlátozhatják (l. az 1.6. fejezetet).

A legtöbb esetben a katalitikus reakció könnyen besorolható a homogén vagy a heterogén csoportba, vannak azonban esetek, amelyekben a két típus jellemzői átfedik egymást. Gondoljunk például olyan rendszerre, amelyben a felületen köztitermékek képződnek, s ezek deszorpció révén a gázfázisba kerülnek, majd ott lépnek reakcióba. Az ilyen köztitermékek a gázfázisban láncreakciót indíthatnak, azaz az iniciálás és lánczáródás a felületen történik, a láncfolytatódás pedig a gázfázisban.

Az **enzimkatalízisben** a homogén és heterogén katalízis jegyei együttesen mutatkozhatnak. Ez a helyzet akkor, ha a katalizátor makromolekula és elég kisméretű ahhoz, hogy molekulárisan diszpergálódjon a reaktánsokkal közös fázisban, de ugyanakkor elég nagyméretű ahhoz, hogy felületi aktív helyekről beszélhessünk.

Ez az összeállítás a heterogén katalízissel foglalkozik. A katalízis egyéb típusaival a továbbiakban nem foglalkozunk.

1.2. ADSZORPCIÓ

1.2.1. ÁLTALÁNOS FOGALMAK

Bár az adszorpció a heterogén katalízisben játszott szerepétől függetlenül is önálló tudományág, mégis külön figyelmet érdemel a heterogén katalízisben játszott központi szerepe miatt. Gyakorlatilag minden katalitikus reakcióban legalább az egyik reaktáns adszorpciójával számolnunk kell. Számos, az adszorpcióval kapcsolatos fogalmat már definiáltunk a II. függelék I. részének* 1.1. fejezetében.

Ezek voltak a **felület,** a **határfelület,** a **felület vagy határfelület nagysága** és a **fajlagos felület.** Ott az A_s, valamint az a_s szimbólumok használatát ajánlottuk a felület,

* A kolloid- és felületkémiai definíciók és jelölések. Kémiai Közlemények, *55.* 397—451. 1981. A továbbiakban a I-gyel kezdődő hivatkozások erre a részre vonatkoznak.

ill. a fajlagos felület jelölésére. Az *s* alsó index elhagyható, ha ez nem akadályozza a szabadenergiától való megkülönböztetést.

További fogalmak a **szorpció, szorptívum** és **szorbátum** [a szorbeált állapotban levő anyagot (a szorbátumot) megkülönböztetjük a fluid fázisban levő, szorpcióra képes anyagtól (a szorptívumtól)], **abszorpció, abszorptívum,** ill. **abszorbátum, abszorbens,** ill. **adszorpció, adszorptívum, adszorbátum, adszorbens.** Az adszorbátumból és az adszorbensnek vele kölcsönhatásba lépett részéből álló képződmény megjelölésére az **adszorpciós komplex** elnevezés szolgál.

A II. függelék I. 1.1.5. fejezete a véges vastagságú adszorbens-fluid határfelületről a következőket mondja: „Gyakran hasznos az adszorbens-fluid határfelületet két tartományra osztani. A fluid (azaz folyadék- vagy gáz-) fázisnak azt a tartományát, amely az adszorbens-fluid határfelületre esik, **adszorpciós térnek,** az adszorbensnek a határfelületbe foglalt részét pedig az **adszorbens felületi rétegének** nevezhetjük".

Ha az adszorpció szót arra a folyamatra értjük, amikor az adszorpciós térben vagy az adszorbens felületi rétegében molekulák* vagy disszociált molekulák halmozódnak fel, akkor az ezzel ellentétes irányú folyamatot a **deszorpció** fogalma jelöli (l. a II. függelék I.1.1.4. fejezetét). Adszorpciónak nevezzük az adszorpciós folyamat eredményét, azaz az adszorbátumnak az adszorbensen való jelenlétét is. Az adszorbeált állapot nincs szükségszerűen egyensúlyban az adszorptívummal [l. az 1.2.2. *c)* fejezetet].

Az adszorpció és a deszorpció kifejezések ugyancsak használhatók annak az iránynak megjelölésére, ahonnan az egyensúlyt megközelítjük, pl. adszorpciós görbe (adszorpciós pont), deszorpciós görbe (deszorpciós pont).

1.2.2. KEMISZORPCIÓ ÉS FIZISZORPCIÓ

Az áttekinthetőség kedvéért a II. függelék I.1.1.6. és I.1.1.7. fejezetének megfelelő részeit itt is ismertetjük.

Kemiszorpciónak (vagy **kémiai adszorpciónak**) azt az adszorpciót nevezzük, amelyben ugyanolyan vegyértékerők hatnak, mint a kémiai vegyületek képződésében. A kemiszorpció és fiziszorpció megkülönböztetésekor ugyanazok a problémák vetődnek fel, mint a kémiai és fizikai kölcsönhatások megkülönböztetésekor általában. Nem lehet köztük éles határvonalat húzni, és átmeneti esetek is léteznek, pl. az erős hidrogénkötéssel vagy a gyenge töltésátadással járó adszorpció.

A **kemiszorpció felismerésére** szolgáló néhány hasznos szempont:

a) A jelenség kémiailag specifikus;

b) Megfelelő fizikai módszerekkel kimutathatók (pl. ultraibolya-, infravörös- vagy mikrohullámú spektroszkópiával, elektromos vezetés, mágneses szuszceptibilitás mérésével) az elektronállapotban bekövetkező változások;

* A molekula fogalmát általános értelemben használjuk, molekuláris részecskék, azaz atomok, ionok, semleges molekulák vagy gyökök megjelölésére.

c) Az adszorptívum kémiai természete felületi disszociáció vagy reakció következtében oly mértékben megváltozhat, hogy az a deszorpció során nem nyerhető vissza; a kemiszorpció ebben az értelemben irreverzíbilis lehet;

d) A kemiszorpciós energia nagyságrendje megegyezik a szilárd és fluid fázisok közötti kémiai reakciókat kísérő energiaváltozásokkal: a kemiszorpció tehát, mint a kémiai reakciók általában, lehet exoterm és endoterm, és az energiaváltozás az igen kicsitől az igen nagyig terjedhet;

e) A kemiszorpció elemi lépése gyakran aktiválási energiát igényel;

f) Ha az adszorpció aktiválási energiája nagy **(aktivált adszorpció),** valódi egyensúly csak nagyon lassan vagy egyáltalán nem érhető el. Például gázoknak szilárd testeken végbemenő adszorpciójakor az adszorpció észlelhető mértéke adott nyomáson, adott idő alatt bizonyos hőmérséklet-intervallumban nőhet a hőmérséklet emelkedésével. Ezen túlmenően, ha a deszorpció aktiválási energiája nagy, a kemiszorbeált képződmény csak hevítéssel, vagy nagy vákuum alkalmazásával, vagy a felület alkalmas kémiai kezelésével távolítható el a felületről;

g) Mivel az adszorbeált molekulák vegyértékerőkkel kötődnek a felülethez, rendszerint a felületnek csak bizonyos **adszorpciós helyeit** foglalják el és egymolekulás réteget alkotnak (egymolekulás adszorpció).

A **fiziszorpció** (vagy **fizikai adszorpció**) az olyan intermolekuláris (van der Waals-) erők hatására létrejövő adszorpció, amelyek hasonlók a reális gázoknak a tökéletestől eltérő viselkedését vagy a gőzök kondenzációját okozó erőkhöz. Ezek a kölcsönhatások a részt vevő anyagok elektronpályáit nem módosítják jelentősen. A van der Waals-adszorpció elnevezés a fizikai adszorpció szinonimája, de használatát nem javasoljuk.

A **fiziszorpció néhány jellegzetes vonása,** amely felismerését megkönnyíti, a következő:

a) A jelenség általános, és minden szilárd-fluid rendszerben végbemegy, bár az adszorbens és/vagy az adszorptívum speciális geometriai vagy elektronszerkezetéből bizonyos specifikus kölcsönhatások is származhatnak;

b) Az adszorbens és adszorbátum elektronállapotában bekövetkező változás alig mutatható ki;

c) Az adszorbeált részecske kémiailag azonos a fluid állapotbelivel, azaz a fluid fázis kémiai természetét az adszorpció és az ezt követő deszorpció nem változtatja meg;

d) Az adszorbens és adszorbátum molekulái közötti kölcsönhatás energiája nagyságrendileg megegyezik, de általában valamivel nagyobb, mint az adszorptívum kondenzációs energiája;

e) A fizikai adszorpció elemi lépése nem igényel aktiválási energiát. Sebességmeghatározó transzportfolyamatok azonban előidézhetik az egyensúly lassú, hőmérsékletfüggő beállását;

f) Fizikai adszorpció esetén az adszorbátum és a fluid fázis között egyensúly áll be. Szilárd-gáz rendszerek esetében, nem túl nagy nyomásokon, a fizikai adszorpció

mértéke a gáz nyomásával nő, és a hőmérséklet emelkedésével általában csökken. Hiszterézisjelenséget mutató rendszereknél az egyensúly metastabilis is lehet;

g) Megfelelő nyomás- és hőmérsékletviszonyok esetében a gázfázisból több molekula is adszorbeálódhat, mint amennyi közvetlenül érintkezik a felülettel (többmolekulás adszorpció vagy mikropóruskitöltődés).

Egymolekulás és többmolekulás adszorpció, mikropóruskitöltés és kapilláris kondenzáció

Egymolekulás adszorpció esetében minden adszorbeált molekula érintkezik az adszorbens felületi rétegével.

Többmolekulás adszorpciónál az adszorpciós tér egynél több rétegben tartalmazza az adszorbátumot, és nem minden adszorbeált molekula érintkezik az adszorbens felületi rétegével.

Az **egymolekulás kapacitás** kemiszorpció esetében az az adszorbátummennyiség, amely az adszorbens szerkezete és az adszorptívum kémiai természete által meghatározott összes adszorpciós hely elfoglalásához szükséges, fiziszorpció esetében pedig az a mennyiség, amely a molekulák szoros illeszkedésű elrendezésében a felület összefüggő egymolekulás réteggel történő borítását biztosítja. Szükség esetén a szoros illeszkedés módját külön meg kell adni. Az egymolekulás kapacitásra vonatkozó mennyiségeket m alsó indexszel jelölhetjük.

Mind az egymolekulás, mind pedig a többmolekulás adszorpció esetén a **felületi borítottságot** (θ) az adszorbeált anyagmennyiség és az egymolekulás kapacitás hányadosaként definiáljuk.

Egy molekula területigényét a teljes egymolekulás rétegben a_M-mel jelöljük; pl. a nitrogénmolekula esetén $a_M(N_2)$.

Mikropóruskitöltésnek azt a folyamatot nevezzük, amelynek során az adszorptívum molekulái a mikropórusok által képezett adszorpciós térben adszorbeálódnak.

A **mikropórus-térfogatot** konvencionálisan általában az adszorbeált anyagnak azzal a folyadéktérfogatban kifejezett térfogatával mérjük, amely teljesen kitölti a mikropórusokat légköri nyomáson és a mérés hőmérsékletén.

Bizonyos esetekben (pl. pórusos kristályokéban) a mikropórus-térfogat a szerkezeti adatokból is kiszámítható.

Kapilláriskondenzációról akkor beszélünk, ha pórusos anyagokon a gőzfázisból olyan mértékű többmolekulás adszorpció következik be, hogy a pórusok terének kisebb-nagyobb részét a gőzfázistól meniszkusszal elváló folyadék tölti ki.

Kapillárisko**n**denzációról nem beszélhetünk akkor, ha a pórusok olyan szűkek, hogy a meniszkusz fogalma elveszíti fizikai jelentését. A kapillárisko**n**denzációt gyakran kíséri hiszterézis.

Nemdisszociatív, illetve disszociatív kemiszorpció. Ha egy molekula széthasadás nélkül adszorbeálódik, akkor az adszorpció nemdisszociatív. A szén-monoxid adszorpciója gyakran ilyen folyamat. Ha egy molekula úgy adszorbeálódik, hogy disszociatívan két vagy több részre hasad, és ezek mindegyike megkötődik az adszorbens felületén, akkor a folyamat disszociatív. A hidrogén kemiszorpciója többnyire ilyen típusú.

$$H_2(g) \rightarrow 2H(ads) \qquad \text{vagy}$$

$$H_2(g) + 2* \rightarrow 2H*$$

A csillag (*) felületi aktív helyet jelöl.

A **homolitikus** és **heterolitikus** kifejezés a szokásos értelemben az egyszeres kötés hasadásának formális természetére vonatkozik. Ha az A : B adszorptívum kötésében az elektronpár a disszociatív adszorpció során megoszlik, akkor az adszorpció **homolitikus disszociatív adszorpció.** Ha A vagy B megtartja az elektronpárt, az adszorpció **heterolitikus disszociatív adszorpció.**

Pl.:

a) Hidrogén homolitikus disszociatív adszorpciója fémfelületen:

$$H_2 + 2* \rightarrow 2H*$$

b) Hidrogén heterolitikus disszociatív adszorpciója oxidfelületen. Az M^{n+} és O^{2-} olyan felületi helyek, ahol az ionok koordinációs száma kisebb, mint a tömör anyagban levő ionoké:

$$H_2 + M^{n+} + O^{2-} \rightarrow H^- M^{n+} + HO^-$$

Ha az érthetőség megkívánja, az egyenlet így is felírható:

$$H_2(g) + M_s^{n+} + O_s^{2-} \rightarrow H^- M_s^{n+} + HO_s^-$$

ahol az s alsó index azt jelzi, hogy a képződmény része a felületnek.

A $H^- M^{n+}$ jelölés a hagyományos szervetlen kémiai terminológiának felel meg, és azt jelzi, hogy M oxidációs száma nem változott.

c) Víz heterolitikus disszociatív adszorpciója a *b)*-ben szereplővel azonos aktívhely-páron:

$$H_2O + M^{n+} + O^{2-} \rightarrow HO^- M^{n+} + HO^-$$

A reduktív és oxidatív disszociatív adszorpció kifejezések a koordinációs kémiában használatos terminológiát követik, amely szerint oxidatív addíciónak nevezzük a következő reakciót:

$$L_4 M^{I} + H_2 \rightarrow L_4 M^{III} H_2$$

ahol M a felső indexben római számmal megadott oxidációs számú átmenetifém-

-atomot, L pedig a ligandumot jelöli. A H-ligandum oxidációs számát –I-nek tekintjük. Reduktív adszorpció esetében az A:B szorptívum kötést létesítő elektronpárja áthelyeződik a felületi képződményre, oxidatív esetben pedig elektronpár távozik a felületi képződményről. A Cl_2 disszociatív adszorpciója tehát fémeken akkor oxidatív, ha a klór az adszorbens felületén Cl^--ionokká alakul. A disszociatív adszorpció reduktív akkor, ha pl. a következőképpen megy végbe (megjegyezendő, hogy itt $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$):

$$H_2(g) + 2[M^{III}O^{2-}]_s \rightarrow 2[M^{II}(OH)^-]_s$$

A töltésátvitellel történő adszorpció olyan oxidatív vagy reduktív kemiszorpció, ahol az oxidatív, ill. a reduktív jelző a szilárd fázisban levő képződmények általi elektronfelvételre, ill. -leadásra utal. Ez a folyamat egyszerű esetekben nemdisszociatív, azaz az adszorptívum és az adszorbens között csak töltésátvitel történik. Ezt szemlélteti a következő két példa:

$$\text{Reduktív: } X + * \rightarrow X^+ *^-$$

ahol X kis ionizációs potenciálú aromás molekula, pl. antracén vagy trifenil-amin, és a * az adszorpciós hely alumoszilikáton.

$$\text{Oxidatív: } O_2 + * \rightarrow O_2^- *^+$$

A „töltésátvitellel történő adszorpció" kifejezés használatos olyan adszorpciós folyamatra is, amely a Mulliken-féle töltésátviteli komplexekre emlékeztet.

Nem mozgékony, illetve mozgékony adszorpció. Ezek a kifejezések azt jelzik, hogy az adszorbátummolekulák a felületen elmozdulhatnak-e. Az adszorpció nem mozgékony, ha kT értéke kicsi ΔE-hez, a szomszédos helyeket elválasztó energiagáthoz viszonyítva. Ebben az esetben az adszorbátumnak kicsi a lehetősége arra, hogy egy szomszédos helyre vándoroljon, így az adszorpció szükségszerűen **lokalizált.** Az adszorbátum mozgékonysága a hőmérséklet emelésével nő, és a mozgékony adszorpció lehet akár lokalizált, akár **nem lokalizált.** Lokalizált mozgékony adszorpció esetében az adszorbátum nagyrészt az aktív helyeken tartózkodik, de képes vándorolni vagy deszorbeálódni és más helyen újra adszorbeálódni. Nem lokalizált adszorpciónál a mozgékonyság olyan nagy, hogy az adszorbeált képződménynek csak kis hányada van az adszorpciós helyeken, nagyobb hányada a felület egyéb helyeit foglalja el.

A lokalizált adszorpció egyes eseteiben — a felületi borítottság és a hőmérséklet bizonyos intervallumában — az adszorbátum kétdimenziós rácsot, ún. **hálót** képez. Ha a rendezett adszorbeált fázis hálója megfelel az adszorbens rácsának, a szerkezetet **koherensnek,** ha nem, **inkoherensnek** nevezzük (l. az 1.2.4. fejezetet is).

A különböző adszorpciós folyamatok mindegyikéhez tartozhat fordított deszorpciós folyamat, pl. a disszociatív adszorpció fordítottja lehet az **asszociatív deszorpció.** A kemiszorpció azonban lehet nem reverzíbilis folyamat is [l. az 1.2.2. *c)* fejezetet]. A deszorpció az adszorbeálódó molekulától eltérő részecskéhez is vezethet,

pl. tiszta nikkel felületén adszorbeált etán deszorpciójakor csak igen kevés etán keletkezik; a cink-oxidon metil-allil- és hidrogén formájában disszociatíven adszorbeálódó 1-butén deszorpciója főleg 2-butént eredményez; adszorbeált oxigénnel borított volfrám felületéről kis mennyiségben WO_3 párolog el.

Fotoadszorpció, fotodeszorpció. Fénnyel történő besugárzás (általában látható vagy ultraibolya fény) befolyásolhatja az adszorpciót. Adszorbenst és adszorptívumot tartalmazó rendszer fénnyel történő besugárzásakor az adszorpció nőhet (fotoadszorpció), vagy az adszorbátum deszorpciója következhet be (fotodeszorpció).

1.2.4. KEMISZORPCIÓS HELYEK

Az adszorpciós helyeket a klasszikus kémiai terminológiával kémiai természetük alapján osztályozhatjuk. A következő kifejezések a szokásos kémiai szóhasználat kiterjesztései: bázikus centrumok, savas centrumok, savas Lewis-centrumok, protonos vagy savas Brönsted-centrumok, elektronakceptor-helyek, elektrondonorhelyek (ez utóbbi kettőre a töltésátvitellel történő adszorpciónál hoztunk példát).

Gyakran figyelembe kell venni, hogy kemiszorpciós aktív helyek származhatnak a **felület koordinatív telítetlenségétől,** minthogy a felületi atomok koordinációs száma kisebb, mint a tömör fázisban elhelyezkedő atomoké. Pl. a króm-oxid felületén a krómion koordinációs száma kisebb, mint a tömör anyagban levő krómionoké. A felületi krómion tehát megfelelő adszorptívum megkötésére hajlamos, hogy ezzel visszaállítsa eredeti koordinációs számát. Pl. lapcentrált köbös rácsban az (100) lapon elhelyezkedő fématom koordinációs száma 8, szemben a tömör anyagra érvényes 12-vel: ez tehát felületi telítetlenséget jelent. Természetesen vannak olyan centrumok is, amelyekre a felületi telítetlenség nem érvényes; ilyenek pl. a savas Brönsted-centrumok.

Az adszorpció és a heterogén katalízis centrumainak lényegét és szerkezetét csak igen ritkán ismerjük teljes biztonsággal. Ennek ellenére, a lehetséges centrumok elméleti tárgyalásához bizonyos jelölésrendszerre van szükségünk. Egyes esetekben általános és nem specifikus leírás használata lehet kívánatos. Ilyenkor a * és az (ads) jelölés javasolható, pl. H* és H(ads). Más esetekben a lehető legspecifikusabb jelrendszert kívánjuk alkalmazni, amikor is az általános kémiai jelek használhatók. Egy, a fémek esetére használható jelölésrendszer a C_j és B_n jeleket alkalmazza, ahol C_j a j számú legközelebbi szomszéddal körülvett felületi atomot, B_n pedig az n felületi atomból álló olyan képződményt jelent, amely együttesen képez egy felületi aktív helyet: pl. egy B_3 hely olyan centrum, amely három felületi atom által képezett egyenlő oldalú háromszög középpontja felett helyezkedik el.*

Ismeretesek a kemiszorpciónak olyan esetei is, ahol nagy borítottságoknál az adszorbátumháló (kétdimenziós rács) nem fedi az adszorbens rácsát. Ilyen esetekben a

* Hardeveld és Hartog: Surface Sci., *15*, 189. 1969.

pontosan definiált helyű és számú aktív hely fogalma nem alkalmazható. Az aktív helyek definíciója hasonló nehézségekbe ütközik, ha az adszorbens és adszorbátum kölcsönhatásakor a felület átrendeződése következik be.

A felületi helyek természetével kapcsolatos nehézségek miatt gyakran, főleg fémek esetében, a felületi borítottságot (θ) célszerűen az adszorbeált atomok vagy atomcsoportok és a felületi atomok arányaként definiáljuk (l. még az 1.2.2 fejezetet).

1.2.5 AZ AKTÍV HELYEK HOMOGENITÁSA

Az adszropciós, ill. katalitikus helyek természete akkor is különbözhet, ha tiszta fémről van szó, amikor a felület egyes részei kémiai összetételükben nyilvánvalóan nem különbözhetnek egymástól. Ezek a különbségek nemcsak felületi hibák következtében állhatnak elő, hanem azért is, mert a helyek természete a felület szerkezetétől is függ. Leginkább akkor számolhatunk **homogén centrumokkal,** ha az adszorpciót vagy katalízist valamely egykristály meghatározott lapján tanulmányozzuk, bár még egyféle kristálylap is rendelkezhet egynél többféle adszorpciós hellyel. Általában **inhomogén helyekkel** állunk szemben akkor, ha a fém egynél több kristálylapjával vesz részt a folyamatban.* Az inhomogenitásnak két fő típusa van. Az ún. **belső inhomogenitás**** kizárólag az adszorbens természetétől függ. Az **indukált inhomogenitás** akkor jön létre, ha egy adott helyen adszorbeált molekula jelenléte befolyásolja az adszorpció erősségét egy szomszédos helyen. Így az egykristálylapon található, eredetileg azonos aktívcentrum-csoport azonossága megszűnhet, ha a felület egy részét kemiszorbeált részecskék borítják.

A fémek katalitikus sajátságainak vizsgálatakor az aktív helyek heterogenitásának jelentősége függ a tanulmányozott reakciótól. Vannak reakciók, amelyeknél a fémkatalizátor aktivitása csak a rendelkezésre álló helyek számától függ, ezeket **szerkezetérzéketlen reakcióknak** nevezzük. Más, ún. **szerkezetérzékeny reakciók** esetén az aktivitás bizonyos kristálylapokon, sőt némely típusú kristályhibahelyeken az átlagosnál sokkal nagyobb lehet. A szerkezetre nem érzékeny, és a szerkezetre érzékeny reakciókra az **igénytelen***, ill. **igényes*** elnevezés is használatos.

Az 1.2.5. fejezet fogalmait fémfelületekre vonatkoztatva tárgyaltuk, de ezek más adszorbensekre és katalizátorokra is átvihetők, különösen a heterogén disszociatív adszorpció páros helyeire.

* A magyar szaknyelvben az aktív helyek „heterogenitása" felel meg az angol „non-uniformity" szónak. Az utóbbi azonos idegen tövű magyar szóval nem fejezhető ki. Ugyanez érvényes az angol „uniformity" és a magyar „homogenitás" szópárra.

** Angolul intrinsic non-uniformity.

*** Angolul facile, ill. demanding.

1.2.6. AKTÍV HELY, AKTÍV CENTRUM

Az **aktív hely** kifejezést általában egy bizonyos heterogén katalitikus reakcióban ténylegesen hatásos adszorpciós helyek megjelölésére használjuk. Az aktív hely és az **aktív centrum** kifejezéseket gyakran szinonimaként használjuk, de az aktív centrum megjelölés vonatkozhat olyan, több aktív helyből álló együttesre is, amelyen a katalitikus reakció végbemegy.

1.2.7. ADSZORPCIÓS IZOTERMÁK

Egyetlen gáz-halmazállapotú adszorptívum szilárd testen végbemenő adszorpciója esetén az **adszorpciós izoterma** az a függvény, amely állandó hőmérsékleten összefüggésbe hozza az egyensúlyi adszorbeált anyagmennyiséget az adszorptívum nyomásával (v. koncentrációjával) a gázban. Kísérletileg az adszorbeált mennyiség helyett inkább a felületi többletmennyiség határozható meg, de kis nyomásokon a két mennyiség közti különbség elhanyagolható (l. a II. függelék I.1.1.11. fejezetét).

Hasonlóképpen, ha a felületen két vagy több anyag konkurens adszorpciója megy végbe, az *i*-edik adszorptívum adszorpciós izotermája adott hőmérsékleten az összes adszorptívum egyensúlyi parciális nyomásának függvénye. Oldatból történő adszorpció esetében bármely preferáltan adszorbeálódó oldott anyag adszorpciós izotermája hasonlóképpen definiálható a kérdéses oldott komponens egyensúlyi koncentrációjának függvényeként, de az izoterma általában függ még az oldószer minőségétől és a többi komponens koncentrációjától (móltörtjétől) is, amennyiben több oldott anyagról van szó. Az oldott anyag egyedi adszorpciós izotermája csak az adszorpciós réteg megfelelő modelljének alapján vezethető le a felületi többletmennyiség ismeretében; kemiszorpcióra általában elfogadható az egymolekulás réteg feltételezése. Az adszorbeált mennyiségeket gyakran borítottságokkal (θ_i) fejezzük ki. Kemiszorpció esetében θ_i az adszorpciós helyeknek azt a hányadát jelöli, amelyet az *i*-edik komponens elfoglal. Az alábbiakban a heterogén katalízis szempontjából fontos adszorpciós izotermatípusokat mutatjuk be:

Lineáris adszorpciós izoterma. A legegyszerűbb adszorpciós izoterma a Henry-törvény analogonja, amely egyetlen adszorptívumra a következőképpen írható:

$$\theta = Kp \quad \text{vagy} \quad \theta = Kc$$

ahol p és c az adszorptívum nyomása, ill. koncentrációja, θ a felület borítottsága az adszorbátummal, K pedig a **lineáris adszorpciós izoterma egyensúlyi állandója** vagy a **Henry-féle állandó.** A legtöbb adszorpciós izoterma elég kis nyomásokon vagy koncentrációknál a Henry-törvénnyé egyszerűsödik, amennyiben egyszerű, nemdisszociatív és nemasszociatív adszorpció történik. Ez annyit jelent, hogy elég kis borítottságok esetében a Henry-törvény az alábbi folyamatok közül érvényes az elsőre,

de nem érvényes a másodikra és harmadikra:

$$A + * \rightleftarrows A*$$

$$A_2 + 2* \rightleftarrows 2A*$$

$$2A + * \rightleftarrows A_2*$$

A Langmuir-féle adszorpciós izotermaegyenlet

A

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp} \quad \text{vagy} \quad \frac{\theta}{p(1-\theta)} = K$$

ill. ennek a koncentrációkkal kifejezett egyenértékű változata általában akkor érvényes, ha egy ideális gáz egyszerű (nemdisszociatív) adszorpcióval kötődik olyan felülethez, amely csak egyféle, az adszorbátum megkötésére alkalmas homogén centrumokat tartalmaz. A K-t **Langmuir-féle egyensúlyi állandónak** nevezzük. További követelmény, hogy az adszorbeált forma entalpiája független legyen attól, hogy a felület szomszédos helyei foglaltak-e vagy sem, azaz az adszorpciós entalpia független legyen a borítottságtól. A fent megadott izotermák közül a második azt a tényt hangsúlyozza, hogy K a következő reakció egyensúlyi állandója:

$$A + * \rightleftharpoons A*$$

Mivel az entalpia függetlensége a borítottságtól hasonló az ideális gáz entalpiájának a nyomástól való függetlenségéhez, az adszorbeált állapotot a Langmuir-izotermát követő rendszerekben **ideális adszorbeált állapotnak** nevezzük.

Disszociatív kemiszorpció esetén

$$A_2 + 2* \rightleftharpoons 2A*$$

a Langmuir-izoterma a következő alakban adható meg:

$$\theta = \frac{K^{1/2}p^{1/2}}{1+K^{1/2}p^{1/2}} \quad \text{vagy} \quad K = \frac{\theta^2}{p(1-\theta)^2}$$

Két adszorptívum, A és B azonos helyeken lejátszódó konkurens, de egyszerű adszorpciójára a Langmuir-izoterma kifejezése a következő:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

ahol K_A és K_B az A és B külön-külön végbemenő adszorpciójára érvényes egyensúlyi állandó. Ez az egyenlet általánosítható több adszorptívumra, ill. egy vagy több adszorptívum disszociatív adszorpciójára is.

A Freundlich-féle izotermaegyenlet szerint az adszorbeált mennyiség az adszorptívum nyomásának valamilyen tört hatványával arányos. Adott rendszerre a hatványkitevő és az arányossági tényező a hőmérséklet függvénye. Az izotermaegyenlet borítottsággal kifejezve a következőképpen írható:

$$\theta = ap^{1/n}$$

ahol n egynél nagyobb szám, a pedig állandó. Az izotermaegyenlet érvényességi tartományában a (differenciális) adszorpciós entalpia a borítottság logaritmusának lineáris függvénye.

A Tyomkin-féle adszorpciós izoterma szerint az adszorbeált mennyiség az adszorptívum nyomásának logaritmusától lineárisan függ:

$$\theta = A \ln p + B$$

ahol A és B állandók. Az izotermaegyenlet érvényességi tartományában az adszorpció (differenciális) entalpiája a borítottság lineáris függvénye.

A Brunauer—Emmett—Teller (BET) adszorpciós izotermaegyenlet csak gőzök fiziszorpciójára érvényes, de fontos szerepet játszik a heterogén katalízissel kapcsolatban szilárd testek fajlagos felületének meghatározásánál. Az izotermát a következő egyenlet írja le:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c(p/p^0)}{(1-p/p^0)\,[1+(c-1)\,(p/p^0)]} = \theta$$

ahol c a hőmérséklettől, az adszorptívumtól és az adszorbenstől függő állandó, n az adszorbeált anyagmennyiség, n_m az egymolekulás réteg kialakításához szükséges adszorptívum mennyisége és p^0 a tiszta, folyékony adszorptívum telített gőznyomása az adott hőmérsékleten. Ezen egyenlet szerint, amely többmolekulás adszorpciós modellen alapul, elegendően nagy p/p^0 esetén, θ értéke 1-nél nagyobb is lehet.

1.2.8. BIFUNKCIÓS KATALÍZIS

Bizonyos heterogén katalitikus reakciók több elemi lépésben mennek végbe, amelyek közül egyesek adott aktív helyeken, míg mások ezektől teljesen különböző centrumokon játszódnak le. Pl. szénhidrogéneknek alumínium-oxid-hordozós platinakatalizátoron történő reformálásakor bizonyos reakciók a platina felületén, mások pedig az alumínium-oxid savas centrumain mennek végbe. Ilyen katalitikus folyamatok esetén **bifunkciós katalízisről** beszélünk. A különböző aktív helyek általában együtt fordulnak elő azonos elsődleges szemcséken (l. az 1.3.2. fejezetet), de hasonló reakciók játszódhatnak le akkor is, ha a katalizátor a különböző típusú aktív helyeket tartalmazó szemcsék keveréke. Ezeket a fogalmakat természetesen kiterjeszthetjük, és beszélhetünk **többfunkciós katalízisről** is.

A **megtapadási tényező** az adszorpció sebességének és annak a sebességnek az aránya, amellyel az adszorptívum a teljes, azaz a borított és borítatlan felületet éri. Ez általában függ a felületi borítottságtól, a hőmérséklettől és az adszorbens felületi szerkezetétől.

A **megtapadási valószínűség** gyakran ugyanilyen értelemben használt fogalom, de elvben olyan mikroszkopikus mennyiség, amely egyedi ütközési folyamatokkal hozható összefüggésbe. Ezen az alapon a megtapadási tényező nem más, mint a megtapadási valószínűségnek a felületet érő molekulák lehetséges érkezési szögei és energiái szerint vett átlagértéke a teljes felületen.

Az adszorbeált molekulák **átlagos tartózkodási ideje** az az átlagos idő, ameddig a molekulák az adszorbens felületén tartózkodnak, azaz az ütközés és a deszorpció között eltelt átlagos idő. A felületen való tartózkodás alatt a molekulák esetleg az egyik adszorpciós helyről a másikra is vándorolhatnak deszorpció előtt. Ha az adszorbeált képződmény tartózkodási ideje meghatározott adszorpciós helyre vonatkozik, akkor az adszorpciós komplexum **átlagos élettartamáról** beszélünk. Ha a deszorpció sebessége a borítottságra nézve elsőrendű, akkor a tartózkodási idő független a borítottságtól, és a deszorpciós folyamat sebességi állandójának reciprokával egyenlő. Ebben az esetben az élettartam egyértelműen jellemezhető a deszorpciós folyamat fél- vagy egyéb törtidejével is. Ha a deszorpciós folyamat nem elsőrendű, pl. az adszorbeált molekulák közti kölcsönhatás és/vagy a felület energetikai inhomogenitása miatt, akkor a tartózkodási idő függ a felületi borítottságtól, és a tartózkodási idő fogalmát az adott esetre pontosan definiálni kell.

Nem aktivált és aktivált adszorpció. Ha az adszorpciósebesség hőmérsékleti együtthatója nagyon kicsi, az adszorpciós folyamatot **nem aktiváltnak** mondjuk (ez azt jelenti, hogy az aktiválási energia elhanyagolhatóan kicsi). Ebben az esetben, főleg kis molekulákra, a megtapadási tényező kis borítottságoknál közel egységnyi. Ha az adszorpciósebesség hőmérsékleti együtthatója jelentékeny, az adszorpció **aktivált** (azaz jelentős aktiválási energiát igényel). Ebben az esetben a megtapadási tényező kicsi. Az aktivált adszorpció aktiválási energiája általában függ a borítottságtól, és növekvő borítottsággal nő.

Az aktivált adszorpció és a borítottság közötti összefüggés leírására több egyenletet javasoltak. Ezek közül általánosan használt a Roginszkij—Zeldovics-féle, más néven Elovics-féle egyenlet:

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = a\,\mathrm{e}^{-b\theta}$$

ahol θ a borítottság, a és b pedig a rendszerre jellemző állandók.

1.3. A KATALIZÁTOROK ÖSSZETÉTELE, SZERKEZETE ÉS TEXTÚRÁJA

1.3.1. ÁLTALÁNOS FOGALMAK

A katalizátorok lehetnek **egy- vagy többfázisúak.** Az első esetben állhatnak egy anyagból (pl. alumínium-oxidból vagy platinakoromból), vagy lehetnek két vagy több anyag egyfázisú oldatai. Ebben az esetben az oldat komponenseit kötőjellel elválasztva kell megadni (pl. Al_2O_3-SiO_2).

Hordozó. Többfázisú katalizátorok esetében a katalitikusan aktív anyag gyakran kis mennyiségben, az ún. hordozón van diszpergálva. A hordozó lehet katalitikusan inert, de hozzá is járulhat az összaktivitáshoz. Extrém például szolgálhatnak erre bizonyos bifunkciós katalizátorok (l. az 1.2.8. fejezetet). Az ilyen katalizátorok nevének írásánál először az aktív komponenst kell megadni, azután a hordozót, és a kettőt egymástól ferde vonallal (/) kell elválasztani, pl. Pt/SiO_2 vagy Pt/SiO_2-Al_2O_3.

Promotor. Bizonyos esetekben egy vagy több, viszonylag kis mennyiségű anyag hozzáadása a katalizátor aktivitását, szelektivitását vagy élettartamát jelentősen megjavítja. Az ilyen anyagokat promotoroknak nevezzük. A promotor általában elősegíti a kívánt reakciót, vagy visszaszorít nem kívánt folyamatot. A promoveált katalizátoroknak nincs formális nevezéktana. Mindazonáltal, használható pl. ilyen kifejezés: alumínium-oxiddal és kálium-oxiddal promoveált vas.

Az olyan promotort, amely a zsugorodást és a felületcsökkenést akadályozza, texturális promotornak nevezhetjük (l. az 1.7.3. fejezetet).

Adalékolás. Félvezető katalizátorok esetében kis mennyiségű oldott idegen anyag jelenléte módosíthatja bizonyos reakciók sebességét. Ezt a jelenséget néha **adalékhatásnak** nevezzük, hasonló anyagoknak a félvezetésre gyakorolt hatásával analóg módon.

1.3.2. POROZITÁS ÉS TEXTÚRA

A katalizátorok többségükben porózus anyagok, amelyeknél a felület nagy része belső felület. Ilyen esetekben előnyös a szerkezet és a textúra megkülönböztetése. A **szerkezetet** az atomoknak, ill. ionoknak a tulajdonképpeni katalizátor anyagon belüli térbeli eloszlása határozza meg, különösképpen pedig ezek felületi eloszlása. A **textúrát** a katalizátorszemcsén belüli üres tér geometriája adja meg. A porozitás a textúrával kapcsolatos fogalom, és a pórusok térfogatát jelenti az anyagban. A zeolitok esetében azonban a porozitás nagy része a kristályszerkezettől származik.

Pórusos katalizátorok textúrájának pontos megadásához nagyszámú paramétert kellene meghatározni. Az alább következő átlagérték-jellegű sajátságok használatosak.

Pórusos anyagoknál a pórusok felületét **belső felületnek** nevezzük. Mivel a pórusok hozzáférhetősége függhet a fluid molekulák méretétől, a hozzáférhető belső felület nagysága is függhet a fluidumot alkotó molekulák méreteitől, és fluidumelegyek komponenseire nézve különböző lehet **(molekulaszita-hatás).**

Ha a pórusos szilárd anyag különálló részecskékből áll, akkor a részecskék külső határfelületét célszerűen **külső felületnek** nevezzük.

A pórusokat méreteik szerint csoportosíthatjuk (l. a II. függelék I.1.1.5. fejezetét):

— az 50 nm-nél nagyobb átmérőjű pórusokat **makropórusoknak,**

— a 2 nm-nél kisebb átmérőjűeket **mikropórusoknak,**

— a közbülső méretű pórusokat pedig **mezopórusoknak** nevezzük.

A köztes vagy átmeneti pórus kifejezéseket, amelyek a múltban ugyancsak használatosak voltak, nem ajánljuk.

Mikropórusok esetében ezek egész hozzáférhető térfogata adszorpciós térnek tekinthető.

A fent megadott határok bizonyos mértékig önkényesek. Esetenként hasznos lehet ezektől többé-kevésbé eltérő értékek választása.

A **póruseloszlás** a pórustérfogatnak a pórusméret szerinti eloszlása; definiálható azonban a pórusfelületnek a pórusméret szerinti eloszlásaként is.

A póruseloszlás fontos tényező a pórusos katalizátorok kinetikai viselkedése szempontjából, és így lényeges sajátság ezek jellemzésénél (l. az 1.6. fejezetet).

A póruseloszlás számítása önkényes feltevéseket igényel, ezért mindig meg kell adni a meghatározás módját is. A póruseloszlás meghatározása rendszerint a két alábbi módszer egyikén vagy másikán, vagy a kettőn együtt alapul: *a)* nitrogén vagy egyéb adszorptívum adszorpciós és deszorpciós izotermája, összekapcsolva ezt az izotermának póruseloszlássá alakítására alkalmas modellel, *b)* higanyporozimetriás mérési adatok. Az izoterma a mezopórusok eloszlását adja meg. A higanyporoziméter a makro- és a nagyobb mezopórusok tartományát öleli fel. Mindkét esetben valójában nem az adott méretű pórusok térfogatát mérjük, hanem azon pórusok térfogatát, amelyek az adott méretű pórusokon keresztül hozzáférhetők. Ezen két mennyiség között az összefüggés a pórusrendszer geometriájától függ.

A **fajlagos pórustérfogat** az egységnyi tömegű adszorbens teljes belső üres térfogata. A pórustérfogatnak egy része lehet teljesen zárt, és így hozzáférhetetlen a katalitikus reakcióban részt vevő molekulák számára.

A teljes hozzáférhető pórustérfogat mérhető az adszorptívum telített gőznyomásán megkötött adszorbátum folyadéktérfogatban kifejezett mennyiségével, feltéve, hogy a külső felületen történő adszorpció elhanyagolható vagy számítható. Különböző méretű molekulákra a hozzáférhető pórustérfogat különbözhet.

A külső felületen végbemenő adszorpció hatásától független módszer a holttér meghatározása nem adszorbeálódó gázzal (rendszerint héliummal). Ezt össze kell kötni a tömör anyag térfogatának meghatározásával, ami nem nedvesítő folyadékkal vagy geometriai mérésekkel történhet.

Elsődleges részecskék. Sok, katalizátorként vagy hordozóként használt anyag kb. 10 nm átmérőjű, nagyjából gömb alakú szemcsékből áll, amelyek többé-kevésbé laza granulátumokká vagy préseléssel tablettákká állnak össze. Ezek textúrája laza, cementált kavicságyéra hasonlít. A 10 nm-es szemcséket **elsődleges részecskéknek** nevezhetjük.

A **fématomok hozzáférhetősége** hordozós vagy tiszta fémkatalizátorok esetében a felületi fématomok százalékos arányától függ. E mennyiséget az eddig használt **diszperzitás** helyett inkább **hozzáférhető százaléknak** nevezhetjük.

Előkezelés és aktiválás. A katalizátort, előállítását vagy reaktorba helyezését követően a reakció beindítása előtt gyakran különböző módon kezelik. Ilyen kezelésekre általában az **előkezelés** kifejezést használjuk. Bizonyos esetekben az **aktiválás** szó is alkalmazható. Ez azt jelenti, hogy az anyag az előkezelés hatására válik katalizátorrá, illetve sokkal aktívabb katalizátorrá. A **kimelegítés** olyan előkezelés, amelynek során a katalizátort **vákuumban** melegítjük az adszorbeált vagy oldott gázok eltávolítása céljából. A **kalcinálás** kifejezés levegőben vagy oxigénben történő hevítést jelent, amelyet többnyire a katalizátorkészítés egy lépéseként alkalmazunk.

1.4. KATALITIKUS REAKTOROK

Reaktornak nevezzük azt az edényt, amelyben a katalitikus reakció végbemegy. A reaktánsok adagolására és a termékek eltávolítására többféle elrendezés alkalmazható.

A **szakaszos reaktorba** először betöltjük a reaktánsokat és a katalizátort, majd a reaktort az anyagtranszport számára lezárjuk, és lejátszatjuk a katalitikus reakciót adott ideig, amely után az el nem reagált anyagot a termékekkel együtt kivesszük. A reaktort esetleg keverővel is el kell látni.

Átáramlásos reaktorban a reaktánsok a katalízis folyamán áramlanak a reaktoron. Ennek számos változata lehetséges.

A katalizátor **töltött ágyban** helyezkedhet el, és a reaktánsok átfolyhatnak a katalizátoron. A töltött ágyas átáramlásos reaktort általában **álló ágyas reaktornak** nevezik, és a dugóáramlás kifejezést is használják annak jelzésére, hogy nem törekednek a reakcióelegy visszakeverésére, amikor az áthalad a katalizátorágyon. Az átáramlásos reaktorok működhetnek **differenciális üzemmódban,** amikor a reakció kismértékű, így a reakcióelegy összetétele közelítőleg azonos az egész katalizátorágyban, vagy **integrális üzemmódban,** amikor a reakció mértéke nagyobb, és ennek következtében a katalizátorágy végével érintkező elegy összetétele különbözik az ágyra belépőétől.

Az **impulzusreaktorban** a vivőgáz, amely lehet inert gáz, vagy esetleg a reaktánsok egyike, keresztülhalad a katalizátoron, és a másik reaktáns vagy reaktánsok kis mennyiségét bizonyos időnként injektáljuk a vivőgázba. Az impulzusreaktor tájékoztató kutatómunka végzésére alkalmas, de a kapott kinetikai eredmények a katalizátornak inkább átmeneti, semmint stacionárius állapotára jellemzőek.

Integrális átáramlásos reaktorban a katalizátorágy mentén fellépő koncentrációváltozás hatásának kiküszöbölésére különböző elveken működő eljárások ismeretesek, amelyek mindegyikének külön neve van. A **kevert átáramlásos reaktorban** az intenzív keverést gyakran a katalizátornak egy gyorsan forgó kosárba történő helyezésével biztosítják. Ha az így elért keverés elég hatásos, akkor a reaktorban levő gázelegy összetétele közel azonos a kilépő gázéval. Ugyanilyen eredmény érhető el a

gáznak a katalizátort tartalmazó hurkon történő **recirkuláltatásával** is, ha a recirkuláció sebessége lényegesen nagyobb a hurokba történő be-, ill. kiáramlás sebességénél. Ilyen körülmények között jelentős konverzió érhető el, noha a katalizátorágy körülményei inkább a differenciális, mint az integrális reaktor körülményeinek felelnek meg. Másik lehetséges üzemmód a **fluid ágyas reaktor,** ahol a gáz áramlása a finom eloszlású katalizátorszemcséket fluidumszerű viselkedésre készteti. A hőmérséklet az egész fluid ágy mentén egységes, azonban a szilárd és a gázfázisok keveredése rendszerint tökéletlen. Ez a módszer különösen olyan esetekben használatos, amikor a katalizátort rövid idejű igénybevétel után regenerálni kell, pl. oxidációk esetében. Fluidizált rendszereknél mód van a katalizátornak két edény közti folyamatos átvitelére (az egyiket reaktorként, a másikat regenerálásra használhatjuk). A kevert átáramlásos és a recirkulációs reaktorok ideális esetben igen kis koncentráció- és hőmérséklet-gradienst biztosítanak a katalizátorágy mentén. Ezért erre a két típusra a **gradiensmentes reaktor** elnevezést használhatjuk.

A hőmérséklet szempontjából minden — szakaszos és folyamatos — reaktor három fő üzemmódban működhet. Ezek az **izoterm,** az **adiabatikus** és a **hőmérséklet-programozott** üzemmódok. Az utóbbinál, szakaszos reaktorban programozható a hőmérsékletnek idő szerinti változása, vagy álló ágyas reaktorban szabályozható a hőmérséklet változása a katalizátorágy hossza mentén.

Izoterm üzemmódban a szakaszos reaktorra az adszorbátumkoncentrációk és általában a felületi állapot térbeni állandósága (azaz azonossága a katalizátor egész tömegében), de időben változó volta a jellemző. Az integrális átáramlásos reaktorban, ha a katalizátor a stacionárius aktivitás állapotában van, a felületi viszonyok időben állandók, de változnak a katalizátorágy mentén. A stacionárius állapotú gradiensmentes reaktorban a felületi viszonyok térben állandóak, és ha a katalizátor stacionárius állapotban van, időben is. Az impulzusreaktorban a katalizátor gyakran nincs stacionárius állapotban, a koncentrációk változnak, amint az impulzus áthalad a katalizátorágyon, és ezért a reaktánsok és termékek kromatográfiásan szétválhatnak.

Általában, ha a heterogén katalitikus folyamatot izoterm körülmények között akarjuk vezetni, gondoskodni kell a hő megfelelő oda-, ill. elvezetéséről a katalizátorszemcsékhez, a hőmérséklet-gradiensek kis értéken tartásának érdekében. Ellenkező esetben ugyanis a hőmérséklet nem lesz egyforma a katalizátorágyban. Ebből a szempontból előnyösek a differenciális reaktor és a gradiensmentes reaktor különböző fajtái.

A fent leírt reaktortípusok elvben kiterjeszthetők folyadékfázisban végbemenő reakciókra is, bár ilyen esetekben az impulzusreaktor ritkán használatos.

Speciális, de nem szokatlan esetet képviselnek az olyan reakciók, ahol az egyik reaktáns gáz, a másik folyadék, ilyen pl. folyékony alkének platinával katalizált hidrogénezése. Ilyenkor a katalizátort a folyékony fázisban diszpergálják. Az ilyen reakciók tanulmányozására laboratóriumi méretekben általában szakaszos reaktort használnak. A gázfázisból a folyadékba történő anyagátadás lassíthatja az ilyen reakciókat, ha a gáz és a folyadék közötti érintkezés nem tökéletes (l. az 1.6. fejezetet).

1.5. A HETEROGÉN KATALITIKUS REAKCIÓ KINETIKÁJA

1.5.1. ÁLTALÁNOS FOGALMAK

Tekintsük a következő kémiai reakciót:

$$0 = \Sigma_B \nu_B B$$

amelyben ν_B a B termékek, ill. a reaktánsok sztöchiometriai számát jelenti (pozitív a termékekre, negatív a reaktánsokra). A reakció előrehaladásának mértékét (a reakciókoordinátát, az átalakulás fokát) a következő egyenlet definiálja*:

$$d\xi = \nu_B^{-1} dn_B$$

amelyben n_B a B anyagmennyisége.

Ha a **reakciósebességnek** egyértelmű jelentést akarunk adni, akkor azt a reakciókoordináta növekedési sebességeként kell definiálni:

$$\dot{\xi} = d\xi/dt = \nu_B^{-1} dn_B/dt$$

míg dn_B/dt a B anyag **keletkezési (vagy fogyási) sebességének** nevezhető.

Különböző szerzők eredményeinek könnyebb összehasonlíthatósága végett a heterogén katalitikus reakciók alkalmas sebességét kell megadni, és a mérés körülményeit kellően részletezni. Ha a nem katalizált reakció sebessége elhanyagolható, a katalitikus reakció sebessége a következőképpen adható meg:

$$r = \frac{1}{Q} d\xi/dt$$

Ha a **katalizátor mennyiségét** (Q) tömegegységben adjuk meg, akkor

$$r = r_m = \frac{1}{m} d\xi/dt$$

ahol r_m a **fajlagos reakciósebesség,** amelyet a katalizátor **fajlagos aktivitásának** is nevezhetünk a megadott körülmények között. Ha Q-t térfogategységben adjuk meg, akkor

$$r = r_v = \frac{1}{V} d\xi/dt$$

A térfogaton a katalizátorszemcsék térfogatát értjük, a szemcsék közti tér nélkül. Ha Q felületet jelöl, akkor

$$r = r_a = \frac{1}{A} d\xi/dt$$

* A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai III.11.1. fejezete.

ahol r_a a **reakció felületegységre vonatkoztatott sebessége.** Ha a katalizátor **teljes felülete** működik, akkor a nitrogénnel mért BET-felület használata a legcélszerűbb. Másféle felületek is alkalmazhatók, pl. hordozós fémkatalizátoroknál a hozzáférhető fémfelület. Ezt a hozzáférhető fémfelületet gyakran egy alkalmas szorptívum, pl. hidrogén vagy szén-monoxid szelektív kemiszorpciójával határozzuk meg.

Megfelelő körültekintéssel alkalmazva igen hasznos fogalom lehet az N **átalakulási frekvencia*** (gyakran átalakulási számnak is nevezzük), amelyet az enzimkatalízisben szokásoshoz hasonló módon, az egységnyi idő alatt egy aktív helyen átalakult molekulák számaként definiálunk. Mint azt az 1.2.4. fejezetben tárgyaltuk, az aktív helyek számának meghatározása nem egyértelmű, ezért igen fontos pontosan megadni, hogy milyen módszert használtunk Q-nak aktív helyekkel történő kifejezésére. Hordozós katalizátorok esetében az ilyen aktív helyeket a felületi fématomok számával is megadhatjuk, de egyéb esetekben az egyetlen viszonylag könnyen hozzáférhető lehetőség a BET-felület alapján végzett becslés. Természetesen az átalakulási számot is (ugyanúgy mint a sebességet) a mérési körülményekkel: hőmérséklettel, kezdeti koncentrációkkal vagy kezdeti parciális nyomásokkal és a reakció előrehaladásának mértékével együtt kell megadni.

Nem biztos, hogy különböző katalizátorok összehasonlítására egy bizonyos reakcióban, vagy különböző reakciók összehasonlítására adott katalizátoron az azonos hőmérsékleten végzett mérések a legalkalmasabbak, ugyanis a sebességeket mindig olyan hőmérsékleten kell meghatározni, ahol jól mérhetők. Ezért előnyös lehet valamilyen adott sebesség eléréséhez szükséges hőmérsékletek összehasonlítása is.

Olyan reaktorokban, ahol a reaktánsok és a termékek koncentrációja a térben egységes, a reakciósebesség az egész katalizátorfelületen bármely időpontban azonos. Integrális átáramlásos reaktorban azonban a katalizátorágy egyes elemein változik a sebesség a katalizátorágy mentén.

1.5.2. SZELEKTIVITÁS

A szelektivitás (S) fogalmát két vagy több konkurens reakció relatív sebességének megadására használjuk adott katalizátoron. Ilyen konkurenciát jelentenek különböző reaktánsok egyidejűleg végbemenő reakciói, vagy egyetlen reaktánsnak két vagy több reakcióban történő részvétele. Az utóbbi esetben a szelektivitást kétféleképpen definiálhatjuk. Egyrészt a termékek mindegyikére definiálható a **frakcionális szelektivitás:**

$$S_F = \dot{\xi}_i \Big/ \sum_i \dot{\xi}_i$$

Másrészt a **relatív szelektivitás** (S_R) minden egyes termékpárra megadható:

$$S_R = \dot{\xi}_i / \dot{\xi}_j$$

* Angolul turnover number.

Az alakszelektivitásban*, amelyet igen szűk pórusú katalizátorok esetében észlelhetünk, a szelektivitást főleg egy vagy több reaktáns terjedelmessége vagy mérete határozza meg. Zeolitokon pl. az egyenes láncú alkánok reakciósebessége sokkal nagyobb lehet, mint az elágazó láncúaké.

1.5.3. SEBESSÉGI EGYENLETEK

Először olyan gáz-halmazállapotú rendszereket veszünk figyelembe, amelyekben a koncentrációk térben azonosak, és a lejátszódó reakció irreverzíbilis.

A reakciósebesség ($\dot{\xi}$) azon kívül, hogy arányos a Q katalizátormennyiséggel, általában függvénye még a hőmérsékletnek (T), a reaktánsok, a termékek, ill. az egyéb jelenlévő anyagok koncentrációinak (c_i) vagy parciális nyomásainak (p_i) is:

$$r = \frac{\dot{\xi}}{Q} = \mathrm{f}(T, c_i) \quad \text{vagy} \quad r = \mathrm{f}(T, p_i)$$

Ezt az egyenletet általában **sebességi egyenletnek** vagy **sebességi törvénynek** nevezzük. A heterogén katalízisben az f függvény gyakran a következő alakú:

$$r = k \prod_i c_i^{a_i}$$

ahol k a sebességi állandó, amely függvénye a hőmérsékletnek, de nem függ a koncentrációktól, a_i pedig (törtszám vagy egész szám, pozitív, negatív vagy zérus) az i-edik komponensre vonatkozó **reakciórend.** A sebességi egyenletnek ezt az alakját **hatványkitevős sebességi egyenletnek** nevezzük. Gyakran használunk azonban más alakú kifejezést is, pl. az A + B→termék reakció sebességi egyenlete lehet a következő:

$$r = \frac{k K_A K_B c_A c_B}{(1 + K_A c_A + K_B c_B + \sum_n K_n c_n)^2}$$

Ezt az egyenletet a Langmuir-féle adszorpciós izotermák alapján értelmezhetjük. Feltesszük (l. az 1.5.4. fejezetet), hogy mindkét reaktáns adszorbeált állapotban tud csak reagálni, és hogy K_A és K_B a megfelelő Langmuir-féle adszorpciós állandó. A nevező a reaktánsok és a c_n koncentrációban jelenlevő és K_n adszorpciós egyensúlyi állandójú egyéb anyagok (hígítók, mérgek és termékek) konkurenciáját is figyelembe veszi az aktív helyekért. Az ilyen típusú sebességi törvényt Langmuir-féle sebességi egyenletnek nevezzük, bár népszerűsítése inkább Hinshelwood, Schwab, Hougen, Watson és mások nevéhez fűződik. Ilyen típusú sebességi egyenletet gyakran használunk olyan rendszerek esetén is, amelyekben az adszorpció esetleg nem is követi a Langmuir-féle adszorpciós izotermát. A sebességi egyenletek ilyen körülmények

* Angolul shape selectivity.

között is hasznosak lehetnek a kísérleti eredmények feldolgozásához, de a levezetett állandók értelmezésében kellő gonddal kell eljárni.

Egyetlen elemi folyamatra

$$k = A \exp(-E/RT)$$

ahol A a **frekvenciafaktor,** E pedig az **aktiválási energia.** Bár a heterogén katalitikus reakciók csak ritkán vagy sohasem játszódnak le egyetlen elemi folyamatban, ugyanez az egyenlet gyakran érvényes a bruttó sebességi együtthatóra. Ilyenkor A-t nem frekvenciafaktornak, hanem **preexponenciális tényezőnek,** E-t pedig **látszólagos aktiválási energiának** kell neveznünk.

Bizonyos esetekben A és E **kompenzációs hatást** mutatnak, azaz azonos irányban változnak egy adott reakcióban a katalizátor változásával vagy a reakció változásával egy adott katalizátoron. A kompenzáció **θ-szabálynak** nevezett speciális esete közelítőleg akkor következik be, ha

$$\ln A = \text{konst.} + \frac{E}{RT_\theta}$$

ahol T_θ az ún. **izokinetikus hőmérséklet,** vagyis az a hőmérséklet, ahol az összes k azonos lenne.

Ezek a megfontolások kiterjeszthetők reverzíbilis folyamatokra is, de alkalmazhatók egyfázisú, folyékony rendszerekre is. A heterogén katalízis gyakori eseteire, amikor az egyik reaktáns gáz, és a többi, valamint a termékek folyadékok, a fenti elvek minden további nélkül alkalmazhatók, ha a gáz- és folyadékfázis között anyagátadási egyensúly van, azaz a reaktáns fugacitása a gáz- és folyadékfázisban azonos. Ilyen esetben irreverzíbilis reakcióra érvényes hatványkitevős sebességi egyenletet használhatunk a következő alakban:

$$\dot{\xi} = k p_{\mathrm{g}}^{a_{\mathrm{g}}} \prod_i c_i^{a_i}$$

ahol a mennyiségek jelentése az előzőekével azonos, kivéve, hogy a gáz alakú reaktáns (g) kimarad a c_i-k közül, és egy $p_{\mathrm{g}}^{a_{\mathrm{g}}}$ alakú nyomástényező formájában kerül az egyenletbe.

Átáramlásos rendszerben a reakciósebesség meghatározásához szükség van mind egy adott reaktáns v **betáplálási sebességének,** mind pedig az x **átalakult hányadnak** az ismeretére. A betáplálási sebességnek az egységnyi idő alatt a reaktor elején betáplált reaktáns mennyiségeként történő definíciója megfelel az 1.5.1. fejezetben megadottnak. Ekkor a reakciósebesség a következőképpen adható meg:

$$\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = v \frac{x}{\nu_{\mathrm{B}}}$$

ahol ν_{B} annak a reaktánsnak a sztöchiometriai száma, amelynek x hányada alakult át. Célszerűbb lehet a v_m, v_v és v_a **térsebességeket** definiálni, a $\mathrm{d}\xi/\mathrm{d}t$ kifejezés helyett az r_m, r_v

és r_a mennyiségekből kiindulva. A v_i-k a katalizátor egységnyi tömegére, térfogatára, ill. felületére vonatkoztatott betáplálási sebességet jelentik adott reaktánsra. A **fajlagos reakciósebesség,** vagy meghatározott körülmények között a **katalizátor fajlagos aktivitása,** a következőképpen adható meg:

$$r_m = v_m \frac{x}{v_B}$$

v_a helyettesítésével a **reakció felületi sebességét,** v_v helyettesítésével pedig a **térfogategységre vonatkoztatott sebességet** kapjuk. A térsebességek megfelelő reciprokai τ_m, τ_v és τ_a az ún. **téridők.** A kontaktidő és tartózkodási idő kifejezések használata átáramlásos rendszereknél a heterogén katalízisben félrevezető lehet, ezért célszerű ezeket kerülni.

1.5.4. A KINETIKA ÉS A MECHANIZMUS ÖSSZEFÜGGÉSE

A mechanizmusok kezelésében általában célszerű a **sebességmeghatározó folyamat vagy lépés** és és a **domináns felületi köztitermék** fogalmának használata. A sebességmeghatározó folyamatnak a kinetikában általában szokásos definíciója szerint ez nem más, mint a katalitikus folyamat azon elemi lépése, amely nincs egyensúlyban, amikor az egész reakció lényegesen távol van az egyensúlytól. Ha a katalizátor felületén csak egyfajta katalitikusan aktív hely van, valamely köztitermék akkor nevezhető domináns felületi köztitermeknek, ha az aktív helyeket lényegesen nagyobb mértékben borítja, mint a többi köztitermék. Természetesen nem biztos, hogy adott reakcióban, adott körülmények között létezik sebességmeghatározó lépés vagy domináns felületi köztitermék.

A **reakciócentrum** fogalma jelölhet üres vagy elfoglalt katalitikus helyet. A **reakciócentrumok felületi koncentrációjának** összege (L) adott katalizátor felületén állandó. Így, ha valamely L_m felületi koncentrációjú m anyag a domináns felületi köztitermék, akkor $L_m + L_v = L$, ahol L_v az üres reakciócentrumok felületi koncentrációja.

A **Langmuir—Hinshelwood-féle mechanizmus.** Ez a kifejezés a mechanizmus fogalmának némileg rendhagyó használata, amennyiben a mechanizmus kifejezés itt sebességi állandók relatív nagyságának jellemzésére szolgál. A Langmuir—Hinshelwood-féle mechanizmusnál az összes ad- és deszorpciós lépések lényegében egyensúlyban vannak, és egy **felületi reakció** a sebességmeghatározó lépés. Ilyen felületi reakció lehet egyetlen adszorbátummolekula egymolekulás átalakulása, ill. két vagy több, szomszédos helyen elhelyezkedő molekula reakciója egymással. Ha az adszorpciós folyamatok a Langmuir-féle izotermaegyenlet szerint mennek végbe, akkor az egész reakció valamilyen Langmuir-féle sebességtörvényt követ (l. az 1.5.3. fejezetet). A Langmuir—Hinshelwood-féle mechanizmus elnevezés azonban olyan folyamatokra is alkalmazható, amelyekben az adszorpció nem a Langmuir-féle izotermát követi.

1.5.5. A KATALITIKUS HELYEK INHOMOGENITÁSA

A katalizátor felületére jellemző, hogy aktív helyei termodinamikai és kinetikai tulajdonságaik szempontjából különbözhetnek egymástól. Inhomogén aktivitású felületeken végbemenő reakciók kinetikai leírásában gyakran használatos az α paraméter, amely az aktivált adszorpció aktiválási energiáját az adszorpció entalpiájával hozza kapcsolatba:

$$E_{ads} - E^0_{ads} = \alpha(q - q^0)$$

ahol E^0_{ads} a kemiszorpció aktiválási energiája és $-q^0$ az adszorpciós entalpia a borítatlan felületen. E_{ads} és q azonos θ borítottságú felületre vonatkoznak. Az egyenlet a gyakorlatban többnyire csak korlátozott borítottságintervallumban használható. α-t néha ugyancsak a fenti egyenletnek megfelelően, de az aktiválási és adszorpciós szabadentalpiával definiálják. Az elektrokémiában α-t ezzel rokon vonatkozásban **átlépési tényezőnek** nevezik.

1.6. TRANSZPORTJELENSÉGEK A HETEROGÉN KATALÍZISBEN

E fejezet nem tárgyalja a kémiai reaktortechnika vegyészmérnöki vonatkozásait.

A heterogén katalitikus reakciókra jellemző, hogy koncentráció- és/vagy hőmérséklet-gradiensek fellépése a katalizátorszemcsét körülvevő hidrodinamikus határrétegben **(külső gradiens),** vagy magán a katalizátorszemcsén belül a porózus textúrában **(belső gradiens)** igen könnyen elfedi a kémiai kinetikai törvényeket. Szakaszos és kevert átáramlásos reaktoroknál további nehézséget okozhat a keverés nem kielégítő volta, aminek következtében a fluid fázisban a koncentrációk nem lesznek homogének. A keverésnek különösen nagy szerepe van akkor, ha az egyik reaktáns gáz, a többi és a katalizátor pedig kondenzált fázisban van jelen, pl. folyékony alkének hidrogénezésénél. Itt olyan mértékű keverést kell alkalmazni, ami biztosítja, hogy az oldott reaktáns gáz fugacitása azonos legyen a gázfázisbeli fugacitásával.

Ha a külső gradiensek lényeges koncentráció-, ill. hőmérséklet-különbségeknek felelnek meg a fluid fázis főtömege és a katalizátorszemcse külső felülete között, akkor a reakciósebesség a felületen számottevően különbözik attól az értéktől, amely akkor érvényesülne, ha a felületi koncentráció, ill. hőmérséklet azonos lenne a fluid fázis főtömegében uralkodó koncentrációval, ill. hőmérséklettel. Ilyenkor a katalitikus reakciót a külső anyag-, ill. hőátadás befolyásolja, és amennyiben ez a befolyás dominál, akkor a reakció a **külső anyag-, ill. hőátadás tartományában** megy végbe.

Hasonlóképpen, ha a belső gradiens a szemcse felülete és belseje közötti koncentráció-, ill. hőmérséklet-különbségnek felel meg, akkor a sebesség a szemcsén belül lényegesen különbözik attól az értéktől, amely akkor lépne fel, ha a koncentráció és a hőmérséklet az egész szemcsében azonos lenne. Ekkor a katalitikus reakciót a belső anyag-, ill. hőátadás befolyásolja, és ha ez dominál, akkor a sebességet a **belső anyag-, ill. hőátadás tartományában** lejátszódó reakció sebessége szabja meg.

A **diffúziógátolt** és **diffúzióvezérelt** kifejezések használata azért helytelen, mert az anyag-, ill. hőátadás tartományában lejátszódó reakció sebessége nagyobb is lehet, mint a kinetikus tartományban végbemenőé, azaz amikor a gradiensek elhanyagolhatók.

1.7. A KATALITIKUS AKTIVITÁS CSÖKKENÉSE

1.7.1. MÉRGEZÉS ÉS INHIBÍCIÓ

A katalizátorral érintkező fluidumokban nyomokban jelenlevő szennyezések adszorbeálódhatnak az aktív helyeken, és ezzel csökkenthetik vagy megszüntethetik a katalitikus aktivitást. Ezt **mérgezésnek,** a hatásos anyagot pedig **méregnek** nevezzük. Ha az adszorpció erős és nehezen fordítható meg, akkor a mérgezést **maradandónak** nevezzük. Ha a méreg adszorpciója gyengébb és reverzíbilis, akkor a méreg eltávolítása a fluid fázisból az eredeti katalitikus aktivitás visszaállását eredményezi. Az ilyen mérgezés **átmenetinek** tekinthető. Ha a méreg adszorpciója még gyengébb és nem sokkal erősebb a reaktánsénál, a méreg által okozott sebességcsökkenést **konkurens inhibíciónak** vagy **inhibíciónak** nevezhetjük. Ilyenkor a méreg természetesen nyomnál nagyobb mennyiségben is jelen lehet. A maradandó mérgezés, átmeneti mérgezés és konkurens inhibíció között természetesen nincs éles határvonal.

Szelektív a mérgezés vagy **szelektív az inhibíció** akkor, ha a méreg az egyik reakció sebességét jobban csökkenti, mint egy másikét, vagy csak az egyik reakciót gátolja. Vannak pl. mérgek, amelyek az olefinek hidrogénezését sokkal erősebben gátolják, mint az acetilénekét vagy a diénekét. Kénvegyületek ugyancsak szelektíven gátolják a szénhidrogének hidrogenolízisét a katalitikus reformálásnál.

Reakciótermék is okozhat mérgezést vagy inhibíciót. Az ilyen folyamatot **önmérgezésnek** nevezzük.

1.7.2. A DEZAKTIVÁLÓDÁS ÁLTALÁBAN

Állandó reakciókörülmények között lejátszatott katalitikus reakcióban a konverzió gyakran csökken a **kísérlet időtartamával** vagy az **üzemelési idővel.** Ezt a jelenséget nevezzük a **katalizátor dezaktiválódásának** vagy a **katalizátor romlásának.** Ha a reakció kinetikája meghatározható, azaz a katalitikus reakció k sebességi állandója megmérhető, akkor a dezaktiválódás néha kifejezhető a következő típusú empirikus egyenlettel:

$$-\mathrm{d}k/\mathrm{d}t = Bk^n,$$

ahol t az üzemelési idő, n pozitív állandó, és B egy kísérlet alatt állandó, de függ a hőmérséklettől és az egyéb reakciókörülményektől. A másik lehetőség szerint feltételezzük, hogy k csökkenése az aktív helyek megszűnésétől származik, és a fenti egyenletben k-t L-lel helyettesíthetjük, amikor is L a felületi aktív centrumok tényleges koncentrációja. Szokás megadni a **dezaktiválódás idejét** (vagy a romlási időt), ami az az

üzemelési idő, amely alatt k a kezdeti érték meghatározott hányadára csökken. Ez a hányad gyakran 0,5. A dezaktiválódás ideje néhány perctől (katalitikus krakkolásban) egészen évekig terjedhet (pl. hidrodeszulfurálásban).

A katalizátor dezaktiválódása sokszor visszafordítható, és visszaállítható az eredeti katalitikus aktivitás. Az erre szolgáló műveletet **regenerálásnak** nevezzük. Így pl. elkokszosodott krakk-katalizátorokat regenerálhatunk a koksz leégetésével (l. az 1.7.3. és az 1.9. fejezetet).

Ha a katalitikus reakció különböző folyamatok hálózata, a dezaktiválódás a termékeloszlás megváltozására vezethet. Ilyen esetekben a dezaktiválódás nemcsak a reakció bruttó sebességét csökkenti, hanem a szelektivitást is megváltoztatja.

1.7.3. A DEZAKTIVÁLÓDÁS FAJTÁI

A katalizátor dezaktiválódását a katalitikus helyek mérgeződése okozhatja, vagy szennyeződések vagy a katalitikus reakció termékei kötődnek meg rajtuk (l. az 1.7.1. fejezetet). Számos, főleg magas hőmérsékleten végbemenő szénhidrogén-reakcióban a katalizátor dezaktiválódását nagy relatív molekulatömegű szenet és hidrogént tartalmazó anyagok lerakódása okozza a katalizátor felületén. Ezt a jelenséget nevezzük **kokszosodásnak** vagy elszennyeződésnek. Az így dezaktiválódott katalizátorok gyakran regenerálhatók.

A katalizátor dezaktiválódhat a szerkezetében vagy textúrájában bekövetkezett változás következtében is. Az ilyen típusú változások általában irreverzíbilisek és a katalizátor nem regenerálható. Az ilyen típusú dezaktiválódást gyakran **öregedésnek** nevezzük.

Zsugorodás és átkristályosodás. Katalizátorok használata közben gyakran előfordul az átlagos krisztallitméret fokozatos növekedése, vagy a primer részecskék növekedése. Ezt a folyamatot általában **zsugorodásnak** nevezzük. A zsugorodás csökkenti a fajlagos felületet és így az aktív helyek számát is. A zsugorodás egyes esetekben az aktív helyek katalitikus tulajdonságait is megváltoztatja, pl. finom eloszlású hordozós fémkatalizátorok esetében a katalitikus tulajdonságok azért változhatnak zsugorodáskor, mert a fémkomponens különböző kristálylapjainak hozzáférhető hányada különbözőképpen változik, vagy más egyéb okból. Így a zsugorodás csökkenti a sebességet, esetleg a szelektivitást is megváltoztathatja. A katalitikus oxidációkban használt oxidkatalizátorok hasonlóképpen viselkedhetnek; kristályméretük nő, vagy a kezdeti kristályszerkezet változik. Pl. kétkomponensű szilárd rendszer komponenseire esik szét, vagy amorf tömeg kristályosodik ki. Ezeket a folyamatokat **átkristályosodásnak** nevezzük. Bizonyos esetekben az átkristályosodás és a zsugorodás azonos folyamatot jelöl. Ezeket a folyamatokat a felületi hibahelyek megszűnése is kísérheti.

Egyes esetekben, pl. az alumoszilikátokon történő krakkoláskor, az átkristályosodáshoz és zsugorodáshoz hasonló folyamatok a katalizátor textúrájának megváltozásához vezethetnek. Ekkor a felület csökken és a póruseloszlás is megváltozik.

1.8. A KATALITIKUS REAKCIÓK NEVEZÉKTANA

1.8.1. ÁLTALÁNOS FOGALMAK

A kémiai reakció elemi folyamatok sorozatából áll*, amelyek lehetnek sorosak és esetleg párhuzamosak is. Ezek a folyamatok szabadenergia-minimummal jellemezhető állapotokból (reaktáns, köztitermék és termék) indulnak ki és ilyenekben végződnek; minden elemi lépés keresztülmegy egy szabadenergia-maximummal jellemezhető állapoton (átmeneti állapot). A mechanizmus megadásához azokat az elemi lépéseket kell ismernünk, amelyek meghatározzák a köztitermékeket. Ugyancsak meg kell adni az átmeneti állapot jellemzőit (energetikai viszonyokat, szerkezetet, töltéseloszlást). Mindez a kémiában általánosan is igaz. A heterogén katalitikus reakciók mechanizmusának sajátos vonásai a szorptívum és az aktív helyek, ill. adszorbátumok közti reakciók és az olyan folyamatok, amelyek az aktív helyeket regenerálják és ezzel egyfajta láncreakciót tesznek lehetővé.

Általában a fenti értelemben vett mechanizmust csak részben tudjuk megadni.

A mechanizmus fogalma néha más értelemben is használatos, például a következő eset:

$$\begin{matrix} A+B \rightleftharpoons C \\ C \rightarrow D \end{matrix} \quad \text{ill.} \quad \begin{matrix} A+B \rightarrow C \\ C \rightleftharpoons D \end{matrix}$$

tekinthető két különböző mechanizmusnak, de ugyanazon mechanizmus két változatának is.

1.8.2. A HETEROGÉN KATALÍZIS ELEMI FOLYAMATAI

A heterogén katalízisben sokkal többféle elemi folyamat fordul elő, mint a gázreakcióknál. Ezek az elemi folyamatok nagyjából adszorpciós-deszorpciós lépésekre és adszorbeált molekulák felületi reakcióira oszthatók. A felületi reakciólépésben szabad felületi aktív helyek és a fluid fázis molekulái is részt vehetnek.

A heterogén katalízisben az elemi folyamatokra nincs általánosan elfogadott osztályozás. Néhány elemi folyamattípusnak azonban van általánosan elfogadott neve és ugyancsak használatos egyfajta terminológia a részleges osztályozásra is**.

Az alábbi bemutatott reakciók a terminológia használatát illusztrálják. E reakciókat az irodalomban javasolták, de némelyikről nem bizonyosodott be, hogy a valóságban érdemleges sebességgel végbemegy.

Adszorpció-deszorpció

Ez magában foglalja a fizikai adszorpciót és a nemdisszociatív kemiszorpciót.

$$* + NH_3(g) \rightleftharpoons H_3N*$$

$$* + H(g) \rightleftharpoons H*$$

* A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai III.11.3. fejezete.

** L. M. Boudart: Kinetics of Chemical Processes. 2. fejezet. 1968.

Disszociatív adszorpció és fordítottja, az asszociatív deszorpció

$$2* + CH_4(g) \rightleftharpoons CH_3* + H*$$

A metán itt vagy a gázfázisból vagy fiziszorbeált állapotból reagálhat.

Disszociatív felületi reakció és fordítottja, az asszociatív felületi reakció

$$2* + C_2H_5* \rightleftharpoons H* + *CH_2CH_2*$$

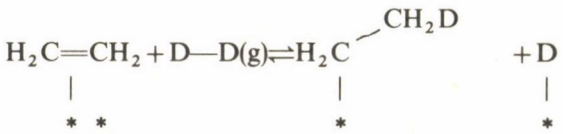
Ez a folyamat az egyik adszorbátumra nézve disszociatív adszorpció.

A **szorpciós beékelődés** a koordinációs kémiában ismert ligandumbeékelődéssel analóg folyamat.

$$H* + C_2H_4(g) \rightarrow *C_2H_5$$

Ennek a reakciónak a lejátszódása úgy is elképzelhető, hogy az etilén adszorpcióját ligandumvándorlás követi (asszociatív felületi reakció).

A **reaktív adszorpció** és fordítottja, a **reaktív deszorpció** emlékeztet a disszociatív adszorpcióra, de itt az egyik molekulatöredék nem egy felületi aktív helyhez, hanem egy másik adszorbátumhoz kötődik.

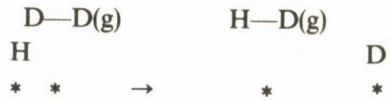


Az **absztrakciós és extrakciós folyamatokban** az adszorptívum vagy adszorbátum adszorbeált atomot vagy rácsatomot szakít le:

absztrakciós folyamat: $*H + H(g) \rightarrow * + H_2(g)$

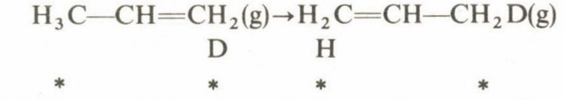
extrakciós folyamat: $O_s^{2-} + CO(g) \rightarrow 2e + CO_2(g)$

A következő egy, vagy az alábbi példában látható módon, két aktív helyen lejátszódó elemi folyamatokat **Rideal-** vagy **Rideal—Eley-mechanizmusnak** nevezzük:



A D_2-molekulát gyengén szorbeált állapotúnak is tekinthetjük. Megjegyezzük, hogy az egyik D-atom egyetlen minimális szabadentalpiájú köztitermékben sincs a felülethez kötve. Ajánlatos a Rideal- vagy Rideal—Eley-mechanizmus elnevezést erre a speciális esetre fenntartani. Használják azonban ezt a fogalmat olyan analóg elemi folyamatokra is, amelyekben egy reaktáns- és egy termékmolekula közel azonos energiájú a fluid fázisban, vagy valamely gyengén szorbeált állapotban, és amelyekben egy vagy több atom soha sincs a felülethez kötve. Erre példa a következő elemi

folyamat:



Ezt a folyamatot **átugrási folyamatnak** nevezzük. Ez a fogalom használható általában hasonló folyamatokra. A Rideal- vagy Rideal—Eley-mechanizmus fogalmát kiterjesztették minden olyan elemi folyamatra, amelyben egy molekula a fluid fázisból vagy gyengén szorbeált állapotból reagál. Ezen kiterjesztett fogalom körébe esik a fentebb illusztrált szorpciós inszerció és az absztrakció folyamata is.

1.8.3. A FELÜLETI KÖZTITERMÉKEK NEVEZÉKTANA

A felületi köztitermékeket lehetőleg az általános kémiai nevezéktannak megfelelően kell elnevezni.

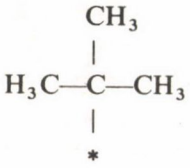
Az adszorbeált részecskék a molekulavegyületekkel analóg módon felületi vegyületeknek tekinthetők. Például a ∗H felületi hidridnek nevezhető, a ∗=C=O lineáris felületi karbonilnak és a hídkötésben levő felületi karbonilnak. A H_2N* felületi amidnak, a H_3C* felületi metilnek vagy felületi σ-alkilnek nevezhető.

A ∗H-t nevezhetjük még adszorbeált H-atomnak, a ∗CO-t pedig adszorbeált szén-monoxidnak is.

A szerves adszorbátumok speciális problémát jelentenek, mivel ilyenkor általában bonyolult szerkezetek elnevezéséről van szó. Ajánlatos olyan nevezéktant használni, amelyben a felületet egy vagy több hidrogénatomot helyettesítő szubsztituensnek tekintjük. A helyettesítés mértékét **monoadszorbeált,** ill. **diadszorbeált** stb. elnevezéssel jelöljük. Ez a terminológia nem definiálja a felülethez történő kémiai kötődés természetét, és nem korlátozza eleve a ∗ felületi aktív hely „vegyértékét". Így az alábbi, mindkét felületi komplexum neve 1,3-diadszorbeált propán:

További példák:

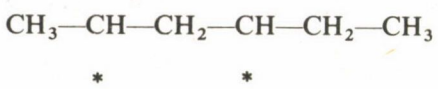
$*CH_3$	monoadszorbeált metán
$*CH_2CH_2CH_3$	1-monoadszorbeált propán



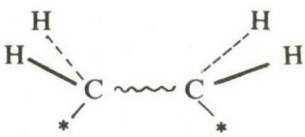
2-monoadszorbeált 2-metil-propán

$*OCH_2CH_3$ O-monoadszorbeált etanol

$*CH_2CH_2OH$ 2-monoadszorbeált etanol



2,4-diadszorbeált hexán



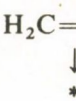
fedőkonformációjú
1,2-diadszorbeált etán

$*{=}CH{-}CH_3$ vagy $(*)_2CH{-}CH_3$ 1,1-diadszorbeált etán

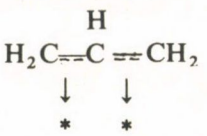
$*{=}NH$ vagy $(*)_2NH$ diadszorbeált ammónia

$*COCH_3$ 1-monoadszorbeált acetaldehid

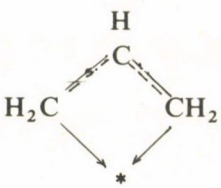
A π-komplexként adszorbeált képződményeket **π-adszorbeált** jelzővel látjuk el:



π-adszorbeált etilén



vagy



π-adszorbeált allilcsoport

A szubsztitúciós nómenklatúra csak az atomok kapcsolódásának módját adja meg, de nem tükrözi a pontos elektronszerkezetet. Ily módon a π-adszorbeált etilén az 1,2-diadszorbeált etán egyik ábrázolási módja.

Egy speciális adszorbátum keletkezési folyamatán alapuló elnevezések kerülendők. Pl. a *H lehet disszociatívan adszorbeált hidrogén, de ugyanez a képződmény keletkezik a CH_4, NH_3, H_2O disszociatív adszorpciójakor is.

1.9. A KATALITIKUS REAKCIÓK NEVEZÉKTANA

Valamely katalitikus reakciót nevezhetünk általában úgy, hogy szabványos kémiai megnevezése elé a katalitikus jelzőt tesszük, pl. **katalitikus hidrogénezés** (vagy ha a világosság megköveteli, **heterogén katalitikus hidrogénezés**), **katalitikus hidrodeszulfurálás, katalitikus oxidatív dehidrogénezés, katalitikus sztereospecifikus polimerizáció.**

Általában a reakciók különleges elnevezése nem ajánlatos. Néhány iparilag fontos katalitikus folyamatnak azonban van általánosan használt speciális neve. Ha az ilyen folyamatokban két vagy több különböző kémiai reakció egyidejűleg megy végbe, a különleges elnevezés valószínűleg elkerülhetetlen. Néhány példa az ilyen, technológiailag fontos folyamatokra:

Katalitikus krakkolás. Ebben a folyamatban a kőolaj magasabb forráspontú frakcióját, pl. a gázolajat, nagy oktánszámú, alacsonyabb forráspontú anyaggá alakítják át. Az ebben részt vevő folyamatok az alkánok vázizomerizációja, amelyet alkánná és olefinné való hasadás követ, valamint hidrogénátadási reakciók, amelyek csökkentik a keletkezett olefinek mennyiségét, és amelyek koksz és aromás szénhidrogének képződéséhez is vezetnek.

Katalitikus hidrokrakkolás. Ipari célját illetően ez a folyamat hasonló a katalitikus krakkoláshoz, de hidrogénnyomás alatt történik olyan katalizátoron, amely hidrogénező komponenst is tartalmaz.

Katalitikus reformálás. A katalitikus reformálás a benzin oktánszámának növelésére szolgáló folyamat, amelynek során alkánok izomerizációja, ciklohexánok aromás szénhidrogénekké történő dehidrogénezése, alkil-ciklopentánok izomerizációja és dehidrogénezése, továbbá alkánok dehidrociklizációja játszódik le.

A következő reakciók azért érdemelnek említést, mert ezek szinte kizárólag heterogén katalitikus reakciók és a katalízisben különleges jelentésük van.

Katalitikus metanizálás. Ez a folyamat szén-monoxidnak gázáramokból történő eltávolítására vagy metán előállítására szolgál:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

Katalitikus dehidrociklizálás. Ebben a reakcióban az alkánokat aromás szénhidrogénné és hidrogénné alakítjuk át, pl.:

$$\text{heptán} \rightarrow \text{toluol} + 4H_2$$

Katalitikus hidrogenolízis. Ezt az elnevezést általában olyan reakciókra használjuk, amelyekben a $\equiv C—C\equiv + H_2$ elegyben $\equiv CH + CH\equiv$ elegyhez vezető átalakulások történnek.

Pl.:

$$\text{propán} + H_2 \rightarrow \text{etán} + \text{metán}$$

$$\text{toluol} + H_2 \rightarrow \text{benzol} + \text{metán}$$

$$\text{bután} + H_2 \rightarrow 2\ \text{etán}$$

Az elnevezés használható azonban a (≡C—C≡)-től különböző kötések felhasadására is.
Pl.:

$$\text{benzil-acetát} + H_2 \rightarrow \text{toluol} + \text{ecetsav}$$

$$\text{benzil-amin} + H_2 \rightarrow \text{toluol} + NH_3$$

Katalitikus hidrodeszulfurálás. Ez olyan folyamat, amelyben a ként hidrogén-szulfid formájában távolítjuk el hidrogén jelenlétében.

2. A JELÖLÉSEK ÉS A RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

2.1. KATALÍZIS ÉS KATALIZÁTOROK

2.2. ADSZORPCIÓ

felület	A_s
fajlagos felület	a_s
felületi borítottság	θ
az *i*-edik anyag molekulájának területigénye a teljes egymolekulás rétegben	$a_M(i)$
felületi aktív hely, adszorpciós hely	*, (ads)
energia	E
Boltzmann-állandó	k
termodinamikai hőmérséklet	T
az adszorbens vagy katalizátor M^{n+}-ionja (vagy M-atomja) a felületen	M_s^{n+} (vagy M_s)
felületi atomok száma	n
Henry-féle állandó, lineáris adszorpciós izoterma egyensúlyi állandója	K
Langmuir-féle adszorpciós izoterma egyensúlyi állandója az *i*-edik anyagra	K_i
a Freundlich-féle izotermaegyenlet állandói	a, n
a Tyomkin-féle adszorpciós izoterma állandói	A, B
a BET-izotermaegyenlet állandója	c
adszorptívum nyomása	p
adszorptívum koncentrációja	c
telített gőznyomás	p°
adszorbeált anyagmennyiség	n
a Roginszkij—Zeldovics-féle egyenlet állandói	a, b

2.3. KATALIZÁTOROK ÖSSZETÉTELE, SZERKEZETE ÉS TEXTÚRÁJA

2.4. KATALITIKUS REAKTOROK

2.5. HETEROGÉN KATALITIKUS REAKCIÓK KINETIKÁJA

a B anyag sztöchiometriai száma	ν_B
a reakció előrehaladásának mértéke, reakciókoordináta	ξ
a katalizált reakció sebessége	$\dot{\xi}$

a katalizátor mennyisége	Q
a fajlagos reakciósebesség	r_m
a katalizátor fajlagos aktivitása	r_m
reakciósebesség egységnyi térfogatú katalizátoron	r_v
a reakció felületegységre vonatkoztatott sebessége	r_a
átalakulási frekvencia (átalakulási szám)	N
katalitikus reakció sebessége	r
térfogat	V
idő	t
keletkezési (vagy fogyási) sebesség	$\mathrm{d}n_B/\mathrm{d}t$
szelektivitás	S
frakcionális szelektivitás	S_F
relatív szelektivitás	S_R
sebességi állandó	k
reakciórend	a_i
frekvenciafaktor	A
aktiválási energia	E
izokinetikus hőmérséklet (K-ben)	T_θ
átalakult reaktánshányad	x
betáplálási sebesség	v
parciális nyomás	p_i
moláris gázállandó	R
téridő egységnyi tömegű, térfogatú, ill. felületű katalizátorra	τ_m, τ_v, τ_a
térsebesség egységnyi tömegű, térfogatú, ill. felületű katalizátorra	v_m, v_v, v_a
reakciócentrumok felületi koncentrációja	L
m felületi köztitermék felületi koncentrációja	L_m
üres reakciócentrumok felületi koncentrációja	L_v
a kemiszorpció aktiválási energiája	E_{ads}
a kemiszorpció aktiválási energiája a borítatlan felületen	E^0_{ads}
az adszorpciós (differenciális) entalpia	q
az adszorpciós (differenciális) entalpia borítatlan felületen	$-q^\circ$
átlépési tényező	α

2.6. TRANSZPORTJELENSÉGEK A HETEROGÉN KATALÍZISBEN

2.7. A KATALITIKUS AKTIVITÁS CSÖKKENÉSE

a dezaktiválódás sebességét leíró egyenlet állandói	B, n
a kísérlet ideje (üzemelési idő)	t

2.8. A KATALITIKUS REAKCIÓK MECHANIZMUSA

2.9. A KATALITIKUS REAKCIÓK NEVEZÉKTANA

3. A MENNYISÉGEK ÉS FOGALMAK BETŰRENDES TARTALOMJEGYZÉKE

Jel	Elnevezés	Fejezet
	abszorbátum	1.2.1.
	abszorbens	1.2.1.
	abszorpció	1.2.1.
	abszorptívum	1.2.1.
	adalékolás	1.3.1.
	adiabatikus reaktor	1.4.
	adszorbátum	1.2.1.
	adszorbeált állapot	1.2.1.
	adszorbens	1.2.1.
	adszorbens felületi rétege	1.2.1.
	adszorbens (katalizátor) szerkezete	1.3., 1.3.2.
	adszorbens (katalizátor) textúrája	1.3., 1.3.2.
	adszorpció	1.2.1.
	adszorpció és deszorpció sebessége	1.2.9.
	adszorpció—deszorpció	1.8.2.
	adszorpciós izoterma	1.2.7.
*, (ads)	adszorpciós hely	1.2.2.
	adszorpciós komplexum átlagos élettartama	1.2.9.
	adszorpciós komplexum	1.2.1.
	adszorpciós tér	1.2.1.
	adszorptívum	1.2.1.
	aktiválás	1.3.2.
E, E_{ads}	aktiválási energia	1.5.3., 1.5.5.
	aktivált adszorpció	1.2.2., 1.2.9., 1.5.5.
	aktív centrum	1.2.6.
*, (ads)	aktív hely	1.2.2., 1.2.6.
	álló ágyas reaktor	1.4.
	asszociatív deszorpció	1.2.3., 1.8.2.
	asszociatív felületi reakció	1.8.2.
N	átalakulási frekvencia (átalakulási szám)	1.5.1.
x	átalakult reaktánshányad	1.5.3.
	átáramlásos reaktor	1.4.
	átkristályosodás (rekrisztallizáció)	1.7.3.
	átlagos élettartam	1.2.9.
	átlagos tartózkodási idő	1.2.9.
α	átlépési tényező	1.5.5.
	átmeneti pórusok	1.3.2.
	átugrási folyamat	1.8.2.
dn_B/dt	B anyag keletkezési (vagy fogyási) sebessége	1.5.1.
	bázikus centrum	1.2.4.
	belső anyag- (hő-) átadás	1.6.
	belső felület	1.3.2.
	belső gradiens	1.6.
	belső heterogenitás	1.2.5.
	BET adszorpciós izotermaegyenlet	1.2.7.
v	betáplálási sebesség	1.5.3.
	bifunkciós katalízis	1.2.8.
θ, θ_i	borítottság	1.2.2., 1.2.4., 1.2.7.
	Brunauer—Emmett—Teller adszorpciós izotermaegyenlet	1.2.7.
	deszorpció	1.2.1., 1.2.3.
	dezaktiválódás	1.7.2.

	dezaktiválódás ideje	1.7.2.
	diadszorbeált	1.8.3.
	differenciális átáramlásos reaktor	1.4.
	diffúziógátolt	1.6.
	diffúziovezérelt	1.6.
	disszociatív adszorpció (kemiszorpció)	1.2.3., 1.8.2.
	disszociatív felületi reakció	1.8.2.
	diszperzitás	1.3.2.
	domináns felületi köztitermék	1.5.4.
	dugóáramlásos reaktor	1.4.
a_M	egy molekula területigénye a teljes egymolekulás rétegben	1.2.2.
	egymolekulás adszorpció	1.2.2.
	elektronakceptor-hely	1.2.4.
	elektrondonorhely	1.2.4.
	elemi folyamat	1.1., 1.8.2.
	elemi lépés	1.1.
	Elovics-féle egyenlet	1.2.9.
	előkezelés	1.3.2.
	elsődleges részecskék	1.3.2.
	enzimkatalízis	1.1.
	extrakciós folyamat	1.8.2.
a_s	fajlagos felület	1.2.1.
v_p	fajlagos pórustérfogat	1.3.2.
r_m	fajlagos reakciósebesség	1.5.1.
	fedőkonformációjú diadszorbeált molekula	1.8.3.
A_s	felület	1.2.1.
θ, θ_i	felületi borítottság	1.2.2., 1.2.4., 1.2.7.
	felület koordinatív telítetlensége	1.2.4.
	felületi köztitermékek nevezéktana	1.8.3.
	felületi reakció	1.5.4.
a_s	felület nagysága	1.2.1.
	fizikai adszorpció	1.2.2.
	fiziszorpció	1.2.2.
	fluid ágyas reaktor	1.4.
	formaszelektivitás	1.5.2.
	fotoadszorpció	1.2.3.
	fotodeszorpció	1.2.3.
S_F	frakcionális szelektivitás	1.5.2.
A	frekvenciafaktor	1.5.3.
	Freundlich-féle izotermaegyenlet	1.2.7.
	gradiensmentes reaktor	1.4.
	háló	1.2.3.
	határfelület	1.2.1.
A_s, a_s	határfelület nagysága	1.2.1.
	hatványkitevős sebességi törvény	1.5.3.
K	Henry-féle állandó	1.2.7.
	heterogén katalitikus hidrogénezés	1.9.
	heterogén katalitikus reakciók kinetikája	1.5.
	heterogén katalízis	1.1.
	heterolitikus disszociatív adszorpció	1.2.3.
	homogén centrumok	1.2.5.
	homogén katalízis	1.1.
	homolitikus disszociatív adszorpció	1.2.3.
	hordozó	1.2.1., 1.3.1.
	hozzáférhető felület	1.3.2.
	hozzáférhető pórustérfogat	1.3.2.

	hozzáférhető százalék	1.3.2.
	hőmérséklet-programozott reaktor	1.4.
	ideális adszorbeált állapot	1.2.7.
	impulzusreaktor	1.4.
	indukált inhomogenitás	1.2.5.
	inhibíció	1.7.1.
	inhomogén centrumok	1.2.5.
	inhomogén helyek	1.2.5., 1.5.5.
	iniciátor	1.1.
	inkoherens szerkezet	1.2.3.
	integrális átáramlásos reaktor	1.4.
T_θ	izokinetikus hőmérséklet	1.5.3.
	izoterm reaktor	1.4.
	kalcinálás	1.3.2.
	kapillárisкondenzáció	1.2.2.
	katalitikus aktivitás csökkenése	1.7.
	katalitikus dehidrociklizálás	1.9.
	katalitikus hidrodeszulfurálás	1.9.
	katalitikus hidrogénezés	1.9.
	katalitikus hidrogenolízis	1.9.
	katalitikus hidrokrakkolás	1.9.
	katalitikus krakkolás	1.9.
	katalitikus metanizálás	1.9.
	katalitikus oxidatív dehidrogénezés	1.9.
	katalitikus reakció	1.1.
	katalitikus reakció mechanizmusa	1.8.
	katalitikus reakciók nevezéktana	1.9.
	katalitikus reaktorok	1.4.
	katalitikus reformálás	1.9.
	katalitikus sztereospecifikus polimerizáció	1.8.
	katalizátor	1.1.
	katalizátordezaktiválódás	1.7.2.
r_m	katalizátor fajlagos aktivitása	1.5.1.
Q	katalizátor mennyisége	1.5.1.
	katalizátor öregedése	1.7.3.
	katalizátor összetétele	1.3.
	katalízis	1.1.
	keletkezési (vagy fogyási) sebesség	1.5.1.
	kémiai adszorpció	1.2.2.
	kemiszorpció	1.2.2., 1.2.3., 1.2.4.
E_{ads}	kemiszorpció aktiválási energiája	1.5.5.
E^0_{ads}	kemiszorpció aktiválási energiája a borítatlan felületen	1.5.5.
*, (ads)	kemiszorpciós hely	1.2.4.
	kevert átáramlásos reaktor	1.4.
	kimelegítés	1.3.2.
	kinetika és mechanizmus összefüggése	1.5.5.
	kinetikus tartomány	1.6.
t	kísérlet ideje	1.7.2.
	koherens szerkezet	1.2.3.
	kokszosodás	1.7.3.
	kompenzáció	1.5.3.
	konkurens inhibíció	1.7.1.
	kontaktidő	1.5.3.
	köztes pórusok	1.3.2.
	külső anyag- (hő-) átadás	1.6.
	külső felület	1.8.2., 1.3.2.

	külső gradiens	1.6.
	Langmuir-féle adszorpciós izotermaegyenlet	1.2.7.
K_i	Langmuir-féle adszorpciós izoterma egyensúlyi állandója	1.2.7., 1.5.3.
	Langmuir-féle sebességi törvény	1.5.3.
	Langmuir—Hinshelwood-féle mechanizmus	1.5.4.
E	látszólagos aktiválási energia	1.5.3.
	lineáris adszorpciós izoterma	1.2.7.
K	lineáris adszorpciós izoterma egyensúlyi állandója	1.2.7.
	lokalizált adszorpció	1.2.3.
	makropórusok	1.3.2.
	maradandó mérgezés	1.7.1.
	méreg, mérgezés	1.7.1.
	mérgezés, átmeneti	1.7.1.
	megtapadási tényező	1.2.9.
	megtapadási valószínűség	1.2.9.
	mezopórusok	1.3.2.
	mikropórusok	1.3.2.
	mikropóruskitöltés	1.2.2.
	mikropórus-térfogat	1.2.2.
	molekulaszűrő-hatás	1.3.2.
	monoadszorbeált	1.8.3.
	mozgékony adszorpció	1.2.3.
	negatív katalízis	1.1.
	nem aktivált adszorpció	1.2.9.
	nemdisszociatív kemiszorpció	1.2.3.
	nem lokalizált adszorpció	1.2.3.
	nem mozgékony adszorpció	1.2.3.
	oxidatív és disszociatív adszorpció	1.2.3.
	önmérgezés	1.7.1.
	öregedés	1.7.3.
	porozitás	1.3.2.
	póruseloszlás	1.3.2.
	pórusok	1.3.2.
	pórustérfogat	1.3.2.
	preexponenciális tényező	1.5.3.
	primer részecske	1.3.2.
	promotor	1.3.1.
	protonos centrum	1.2.4.
	π-adszorbeált képződmény	1.8.3.
	θ-szabály	1.5.3.
	reakciócentrum	1.5.4.
L	reakciócentrumok felületi koncentrációja	1.5.4.
ξ	reakció előrehaladásának mértéke (reakciókoordináta)	1.5.1.
r_a	reakció felületegységre vonatkoztatott sebessége	1.5.1., 1.5.3.
a_i	reakciórend	1.5.3.
$\dot{\xi}$	reakciósebesség	1.5.1.
r_v	reakciósebesség egységnyi térfogatú katalizátoron	1.5.1.
	reaktív adszorpció	1.8.2.
	reaktív deszorpció	1.8.2.
	reaktor	1.4.
	recirkulációs reaktor	1.4.
	reduktív és disszociatív adszorpció	1.2.3.
	regenerálás	1.7.2.
S_R	relatív szelektivitás	1.5.2.
	Rideal- (vagy Rideal—Eley-) mechanizmus	1.8.2.
	Roginszkij—Zeldovics-egyenlet	1.2.9.

	savas Brönsted-centrum	1.2.4.
	savas centrum	1.2.4.
	savas Lewis-centrum	1.2.4.
k	sebességi állandó	1.5.3.
	sebességi egyenlet	1.5.3.
	sebességi törvény	1.5.3.
	sebességmeghatározó folyamat (lépés)	1.5.4.
	szakaszos reaktor	1.4.
	szelektív inhibíció	1.7.1.
S	szelektivitás	1.5.2.
	szelektív mérgezés	1.7.1.
	szennyeződés	1.7.3.
	szerkezetérzékeny reakció	1.2.5.
	szerkezetérzéketlen reakció	1.2.5.
	szerkezetfüggetlen reakció	1.2.5.
	szerkezetfüggő reakció	1.2.5.
	szorbátum	1.2.1.
	szorpció	1.2.1.
	szorpciós inszerció	1.8.2.
	szorptívum	1.2.1.
ν_B	sztöchiometriai szám (B anyagé)	1.5.1., 1.5.3.
	tartózkodási idő	1.2.9., 1.5.3.
τ_m, τ_v, τ_a	téridő egységnyi tömegű, térfogatú, ill. felületű katalizátorra	1.5.3.
v_m, v_v, v_a	térsebesség egységnyi tömegű, térfogatú, ill. felületű katalizátorra	1.5.3.
	textúra	1.3.1.
	többfunkciós katalízis	1.2.8.
	többmolekulás adszorpció	1.2.2.
	töltésátvitellel történő adszorpció	1.2.3.
	töltött ágyas reaktor	1.4.
	transzportjelenségek a heterogén katalízisben	1.6.
	Tyomkin-féle adszorpciós izoterma	1.2.7.
	van der Waals-adszorpció	1.2.2.
	zsugorodás	1.7.3.

A MAGYAR KÉMIAI ELNEVEZÉS ÉS HELYESÍRÁS SZABÁLYAI

FIZIKAI-KÉMIAI DEFINÍCIÓK ÉS JELÖLÉSEK

ELEKTRÓDREAKCIÓK RENDJE, ÁTLÉPÉSI TÉNYEZŐ ÉS SEBESSÉGI ÁLLANDÓK

A DEFINÍCIÓK KIBŐVÍTÉSE ÉS A KÍSÉRLETI ADATOKBÓL SZÁRMAZTATOTT PARAMÉTEREK KÖZLÉSI MÓDJA

ELŐSZÓ

Az „Elektródreakciók rendje, átlépési tényező és sebességi állandók" magyar szabályzata az International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) 1979. évi ajánlása* alapján készült és a Magyar Tudományos Akadémia Elektrokémiai Munkabizottsága hagyta jóvá.

Az elektródreakciók sebességi állandóival, valamint átlépési tényezőivel** kapcsolatos definíciók „A fizikai-kémiai definíciók és jelölések" „Elektrokémiai definíciók és jelölések" c. III. függelékében szerepelnek.*** A szóban forgó definíciók megfogalmazásánál az elsődleges cél az volt, hogy a lehető legegyszerűbb formában minél általánosabb érvényű definíciók szülessenek, de tekintettel az irodalomban tapasztalható félreértésekre, kibővítésük, ill. kiegészítésük ma már szükségessé vált. Az elektródkinetikai adatokból származtatott paraméterek közlési módjának összefoglalása a jelen szabályzat végén található meg.

A szabályzat HORÁNYI GYÖRGY munkája. Szakmai lektorok: BERECZ ENDRE és SCHAY GÉZA. Magyar nyelvi lektor: FÁBIÁN PÁL. Kémiai elnevezési és helyesírási lektor: FODORNÉ CSÁNYI PIROSKA.

Budapest, 1984. január hó

* Electrode Reaction Orders, Transfer Coefficients and Rate Constants, Amplification of Definitions and Recommendations for Publication of Parameters (Recommendation 1979). Pure and Appl. Chem., *52*. 233—240. 1979.

** A faktor helyett tényező szerepel, az MSZ 4900/8-79 előírásának megfelelően.

*** Kémiai Közlemények, *46*. 205—223. 1976.

TARTALOMJEGYZÉK

1. Az elektródreakció 337
2. Kísérletileg meghatározható, illetve operatív sebességi állandó 338
3. A sztöchiometriai szám 341
4. Elemi lépések vagy egyszerű reakciók sebességi állandói adszorpció nélkül lejátszódó folyamatok esetén 342
5. Adszorpcióval lejátszódó elemi lépések sebességi állandói 342
Elektródkinetikai adatokból származtatott paraméterek közlési módja 343

1. AZ ELEKTRÓDREAKCIÓ

A stacionárius elektrokémiai vizsgálatok többsége elsősorban arról nyújt felvilágosítást, hogy milyen összefüggés áll fenn az áram és potenciál között az elektródfolyamat lejátszódása esetén. Az **elektródfolyamat** kifejezés valamely adott elektródon vagy annak közelében az áram áthaladása során fellépő változások összességének megjelölésére szolgál. Adott potenciálon az áram nagyságát a folyamatban szereplő több részlépés kinetikája szabja meg. E részlépések között feltétlenül szerepel a határfelülethez, illetve a határfelülettől történő anyagtranszport és a tulajdonképpeni határfelületi reakció.

Az utóbbi, amelyet **elektródreakciónak** nevezünk, mindig magában foglal legalább egy olyan elemi lépést, amely során az egyik fázisból a másikba töltésátlépés történik, de ezenkívül a határfelületi tartományban lejátszódó tisztán kémiai lépések is szerepet játszhatnak benne. A töltésátlépést gyakran elektronátlépésnek tekintik, mivel az elektródreakciót általában úgy írják fel, mintha a töltést az elektronok szállítanák a határfelületen keresztül. Tekintettel arra, hogy a töltésátlépés ionok átlépésével is bekövetkezhet, előnyben kell részesíteni az általánosabb **töltésátlépés** kifejezést.

Egy elektródreakció teljes kinetikai elemzése minden egyes lépéséhez tartozó sebességi állandó meghatározását követelné meg. Az egyszerű reakciók kivételével ez igen nehéz feladatot jelent, és majdnem biztosan idő vagy frekvencia függvényében végzett vizsgálatokat igényel. Mègjegyzendő azonban, hogy még az ilyen módszerek alkalmazása esetén is az elektródreakciókkal kapcsolatos vizsgálatok többsége mind ez ideig inkább az elektródfolyamat egészéről s csak ritkán annak egyes elemi lépéseiről nyújtott felvilágosítást.

A jelen szabályzat az elektródreakcióval mint egésszel kapcsolatos kinetikai adatok közlési módjával foglalkozik. Ezeket az adatokat általában stacionárius vizsgálatokkal határozzák meg, de az ajánlások bizonyos, az idő függvényében végzett vizsgálatok eredményeire is alkalmazhatók.

2. KÍSÉRLETILEG MEGHATÁROZHATÓ, ILLETVE OPERATÍV SEBESSÉGI ÁLLANDÓ

Az **elektródreakció operatív sebességi állandója** az elektródreakció sebességét a reakcióban részt vevő kémiai anyagfajták határfelületi koncentrációinak függvényeként leíró összefüggésben szereplő együttható. A határfelületi koncentrációt olykor közvetlenül is meg lehet határozni, de értékét többnyire csak a kísérleti körülményekkel összhangban álló, a határfelülettel szomszédos tartományokban lejátszódó anyagtranszport, valamint a határfelületen és az ehhez csatlakozó fázisokban lejátszódó kémiai reakciók figyelembevételével kialakított modell alapján végzett számítások útján lehet megkapni. (Megjegyzendő, hogy a határfelületi koncentráció kifejezés a diffúziós réteg elektród felőli határán fennálló és nem a kettős rétegen belüli helyi koncentráció megjelölésére szolgál.)

Amennyiben a diffúziós folyamatoknak és a kémiai reakcióknak megfelelő térbeli tartományok átfedik egymást, a modellek alkalmazásának egyik lehetséges módszereként az anyagtranszport feltételeinek (pl. a fordulatszámnak, a potenciál futtatási sebességének) megváltoztatása kínálkozik. Ezeknek az adatoknak a birtokában a megfigyelt teljes sebességet (=áramot) egy olyan hipotetikus állapotra kell extrapolálni, amelyben a cellában lejátszódó valamennyi folyamat a határfelületi reakció kivételével egyensúlyi állapotban van.

Ennek az eljárásnak a kivitelezésére szolgáló számos módszert itt nem taglaljuk, mivel azokat a modern tankönyvek részletesen tárgyalják.

Meg kell azonban jegyeznünk, hogy e módszerek közül igen sok megköveteli a reakció rendjének előzetes ismeretét (vagy az arra vonatkozó valamilyen feltevést). Bizonyos rendszerekben — különösen ha a határfelületi reakció lassú — a határfelületi reakció kivételével az összes többi folyamat eltérése az egyensúlyi állapottól lényegében elhanyagolható. Ilyenkor az áramot közvetlenül a tömbfázisokban mért koncentrációkkal hozhatjuk összefüggésbe.

A Faraday-áramsűrűség a határfelületi reakció sebességének a mértéke, az arányossági tényező a reakció töltésszámának és a Faraday-állandónak a szorzata. Ennek megfelelően, ha állandó potenciálon az áram nagyságát a reagáló komponensek határfelületi koncentrációinak függvényében tanulmányozzuk, akkor az egyes komponensekre vonatkozó reakciórend meghatározására nyílik lehetőségünk. Az eredő sebesség az ellentétes irányú sebességek különbsége, azaz az eredő áram a katódos és anódos részáramok algebrai összege. Az elemzés egyszerűsítése érdekében célszerű az egyensúlyi potenciáltól olyan távoli potenciálon végezni a vizsgálatot, hogy az egyik részáram elhanyagolható legyen a másikhoz képest. Ilyen esetben sok — de korántsem valamennyi — elektródreakció olyan egyszerű sebességi törvénnyel írható le, amelyben a reagáló anyagok koncentrációi állandó és rendszerint egész kitevőjű hatványokkal szerepelnek. Az elmondottak összhangban állnak az „Elektrokémiai definíciók és jelölések" 8.10.1. és 8.10.2. egyenletével, azaz az anódos részáramra az

$$I_a = (n/\nu) F A k_{ox} \prod_i c_i^{\nu_{i,a}} \tag{2.1}$$

a katódos részáramra az

$$I_c = -(n/\nu) F A k_{red} \prod_i c_i^{\nu_{i,c}} \tag{2.2}$$

összefüggés érvényes, amelyben n az elektródreakció (a reakció felírásmódjának megfelelő) töltésszáma, ν_i az i-edik reagáló anyagfajtára vonatkozó reakciórend. (Az „Elektrokémai definíciók és jelölések"-ben a két koncentrációszorzat úgy szerepel, mintha azok azonosak volnának. Itt a ν_i-nél a és c alsó indexet használunk annak feltüntetésére, hogy az anódos és a katódos reakciókban különböző lehet az egyes anyagfajtákra vonatkozó reakciórend.)

A ν_i reakciórend lehet pozitív vagy negatív, és nem feltétlenül egész szám. Ugyancsak nem szükségszerűen azonos a bruttó reakcióban szereplő valamely sztöchiometriai számmal. ν (alsó index nélkül) a sztöchiometriai szám (amely kimaradt a 8.10. egyenletből), megadja az n töltésszámmal jellemzett bruttó sztöchiometriai egyenletnek megfelelő reakció során képződő és elbomló azonos aktivált komplexumok számát (a további magyarázatot l. a 3. fejezetben). ν pozitív szám. A az elektród-oldat határfelület nagysága. A (2.1) és a (2.2) egyenlet magában foglalja azt a feltevést, hogy a reakció az A nagyságú határfelületen egyenletesen játszódik le. Ezért a kísérleti vizsgálatok során biztosítani kell, hogy a reakció a határfelületen egyenletesen játszódjék le. A akár a geometriai, akár a valódi felület nagysága lehet, ha azonban az utóbbiról van szó, akkor meghatározásának módját egyértelműen meg kell adni. (Megjegyzendő, hogy bizonyos körülmények között a reakció számára hozzáférhető felület nagysága is függhet a potenciáltól.)

Egyes reakciók esetében nem lehetséges a (2.1) és a (2.2) egyenlettel megegyező formájú, egyszerű sebességi törvényeket találni. Ezek összetett reakciók, amelyekben gyakran adszorbeált anyagfajták is szerepet játszanak. Az ilyen reakcióhoz nem lehetséges egyetlen bruttó sebességi állandót rendelni, és a részreakciók további elemzésére van szükség.

Ha az elektródreakció kinetikája a (2.1) és a (2.2) egyenlettel írható le, akkor adott elektródpotenciálon a sebességi állandó közvetlenül ezekből az egyenletekből számítható ki.

Az elektródreakció — a töltésátlépéssel bekövetkező elemi lépésnek tulajdonítható — jellemző sajátsága, hogy sebességi állandója függ a potenciáltól. Ezt a függést az átlépési tényező tükrözi, amelyre katódos reakció esetén az

$$\alpha_c/\nu = -(RT/nF)\,(\partial \ln k_{red}/\partial E)_{T,p} \tag{2.3}$$

anódos reakció esetén az

$$\alpha_a/\nu = (RT/nF)\,(\partial \ln k_{ox}/\partial E)_{T,p} \tag{2.4}$$

egyenlet érvényes. Az α_c/ν, ill. az α_a/ν mennyiség a katódos, ill. az anódos reakció kísérletileg meghatározható, ill. operatív átlépési tényezőjének tekinthető. Ha kísérletileg megvalósítható, hogy az elektród potenciáljának változtatása során a

reagáló anyagfajták koncentrációi a határfelületen ne változzanak meg, akkor a (2.3) és a (2.4) egyenletben szereplő sebességi állandók a részáramokkal helyettesíthetők, és az „Elektrokémiai definíciók és jelölések" 8.11.1. és 8.11.2. egyenletét kapjuk meg. Ez a helyettesítés akkor jogos, ha a sebességi törvény a (2.1) és a (2.2) egyenlettel adható meg, de jogos lehet még más, bonyolultabb sebességi törvény esetén is.

Amennyiben az átlépési tényező az E potenciáltól függetlennek bizonyul, akkor a (2.3) és a (2.4) egyenlet integrálása egyszerűen elvégezhető és a

$$k_{red} = k^{\circ}_{red} \exp\left[-(\alpha_c nF/\nu RT)(E - E^{\circ})\right], \tag{2.5}$$

valamint a

$$k_{ox} = k^{\circ}_{ox} \exp\left[(\alpha_a nF/\nu RT)(E - E^{\circ})\right] \tag{2.6}$$

összefüggéseket kapjuk, amelyekben k°_{red} és k°_{ox} a sebességi állandók valamely megválasztott E° potenciálértéknél. E° önkényes megválasztásából származó bonyodalmakat elkerülhetjük, ha a tanulmányozott elektródreakció koncentrációskáláján megadott $E^{\circ\prime}_c$ formális potenciált helyettesítjük be E° helyébe a (2.5) és (2.6) egyenletbe. Az ehhez a potenciálhoz tartozó egyensúlyi feltételekből következik, hogy egyetlen standard sebességi állandó adható meg a katódos és az anódos reakcióra, amelyet k°_c-vel jelölve az „Elektrokémiai definíciók és jelölések" 8.12.1. és 8.12.2. egyenlete definiál. [Megjegyzendő, hogy jogosulatlan a (2.5) egyenlet kitevőjében és a más hasonló kifejezésekben szereplő $(F/RT)(E - E^{\circ})$ kifejezés együtthatóját σn_a formában felírni, amelyben n_a „a sebességmeghatározó reakció során átlépő elektronok száma". Az ilyen felírásmód félrevezető, sőt helytelen is lehet, ezért használatát a továbbiakban kerülni kell.]

Az „Elektrokémiai definíciók és jelölések" 8.12.1. és 8.12.2. egyenletét még abban az esetben is lehet használni, ha az átlépési tényező függ a potenciáltól. Ez az eljárás általában nem ajánlatos, de ha mégis használjuk, akkor az eredményt nem szabad formális (vagy standard) sebességi állandónak nevezni. Ebben az esetben a kísérletileg meghatározott sebességi állandókat célszerű a potenciál függvényeként feltüntetni.

Gyakran — többnyire a transzportfolyamatok szerepe miatt — a mérések nem végezhetők el oly távol az egyensúlytól, hogy csak egyetlen áramkomponensről nyújtsanak felvilágosítást. Ilyen esetekben a teljes áramnak az egyensúlyi potenciálhoz tartozó potenciál szerinti deriváltját használhatjuk fel. Ez a mennyiség az elektród effektív vezetése. A (2.5) és a (2.6) egyenlet vagy még általánosabban az irreverzíbilis termodinamika alapján kimutatható (ha a reagáló anyagfajták transzportsebessége az egyensúlyi potenciál környezetében nagy a határfelületen lejátszódó reakció sebességéhez képest), hogy

$$(\partial I/\partial E)_{\eta=0} = I_0 nF/\nu RT \tag{2.7}$$

amelyben I_0 a csereáram. A csereáram koncentrációfüggéséből bizonyos felvilágosítást lehet kapni a reakciórendekre és az átlépési tényezőre a

$$(\partial \ln I_0/\partial \ln c_B)_{c_i} = \{\alpha_c \nu_{B,a} + \alpha_a \nu_{B,c}\} \tag{2.8}$$

összefüggés alapján, amelyben $\nu_{B,c}$ és $\nu_{B,a}$ a katódos, ill. az anódos reakció B anyagfajtára vonatkozó rendje [l. a (2.1) és a (2.2) egyenletet], c_B a B anyagfajta, c_i pedig az összes többi reagáló anyagfajta koncentrációja. Egyensúlyban a határfelületi koncentráció megegyezik a fázisok belsejében levő koncentrációval (a tömbfázis koncentrációjával). Általános esetben a fentebb szereplő reakciórendeket nem lehet az átlépési tényezőktől és a sztöchiometriai számtól különválasztva meghatározni, jóllehet adott potenciálon, különösen az egyensúlyi potenciálon

$$\alpha_a + \alpha_c = 1 \tag{2.9}$$

Mindazonáltal sok reakció esetében a helyzet elég egyszerű ahhoz, hogy jogos feltevésekkel éljünk egyes paramétereket illetően, és így ν, ν_i és α meghatározható. A $k_c^{\ominus}$ formális sebességi állandót az

$$I_0 = A(n/\nu)Fk_c^{\ominus}\prod_i c_i^{\nu_i} \tag{2.10}$$

összefüggésből kaphatjuk meg, amelyben

$$\nu_i = \{\alpha_c \nu_{i,a} + \alpha_a \nu_{i,c}\} \tag{2.11}$$

3. A SZTÖCHIOMETRIAI SZÁM

A ν sztöchiometriai szám bevezetésére az összetett reakciók kinetikai egyenletébe annak figyelembevételével került sor, hogy a reakcióegyenlet felírásának megfelelő sztöchiometria szerint lejátszódó bruttó reakció során a sebességmeghatározó lépés esetleg egynél többször vagy kevesebbszer következhet be. Nyilvánvaló, hogy ν ugyanúgy önkényes mennyiség mint n, mivel nagysága attól függ, hogy miként írjuk fel a reakcióegyenletet. Így például az

$$N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e \rightarrow 2NH_4^+ \tag{3.1}$$

alakban felírt reakció esetén $n=2$. Ugyanezt a reakciót

$$\frac{1}{2}N_2H_5^+ + \frac{3}{2}H^+ + e \rightarrow NH_4^+ \tag{3.2}$$

alakban is felírhatjuk, ekkor $n=1$. Ugyanakkor — mint ismeretes — a reakcióval kapcsolatos termodinamikai feltételek és megfontolások egyértelműek maradnak akármelyik felírásmódot is választjuk.

Ha feltesszük, hogy a szóban forgó bruttó reakcióban a sebességmeghatározó lépés a proton átlépése:

$$NH_3\,(\text{adszorbeált}) + H^+ \rightarrow NH_4^+ \tag{3.3}$$

ekkor ez a lépés kétszer játszódik le ($\nu=2$) a (3.1), és egyszer ($\nu=1$) a (3.2)

reakcióegyenletnek megfelelő felírásmód esetén. Ezzel szemben az n/v hányados általában már nem önkényes, hanem a reakció kinetikájára jellemző mennyiség. Ez a hányados az a töltésszám, amely mindig szerepel a kinetikai egyenletekben. Elvben v használatát el lehetne kerülni, ha n-t úgy választanánk meg, hogy v mindig egy legyen, de ez az eljárás az összetett reakció részletes kinetikájának csak ritkán elérhető alapos ismeretét tételezi fel. n megválasztása esetén a v sztöchiometriai szám meghatározható, ha az áram-potenciál görbe kísérletileg felvehető az egyensúlyhoz képest közeli és távoli állapotban. Az utóbbi mérésből kapott I_0 értéket a (2.7) egyenletbe helyettesítve megkapjuk v értékét. Az egyensúlyi állapot bármelyik oldalán a hozzá közel és tőle távol végzett áram-potenciál mérések ugyanazt az eredményt szolgáltatják. Mindkét esetben feltételezzük, hogy a sebességmeghatározó lépés ugyanaz a két mérési tartományban. Amennyiben a méréseket csak az egyensúly közelében lehet elvégezni, akkor nincs mód v meghatározására, de szerencsére a legtöbb ilyen gyors reakció egyszerű.

4. ELEMI LÉPÉSEK VAGY EGYSZERŰ REAKCIÓK SEBESSÉGI ÁLLANDÓI ADSZORPCIÓ NÉLKÜL LEJÁTSZÓDÓ FOLYAMATOK ESETÉN

Ezek a reakciók a (2.1) és a (2.2) egyenletnek megfelelő kinetikai törvények szerint játszódnak le (a koncentrációk szorzatai meglehetősen egyszerű alakúak), a ν_i reakciórendek egész számok, értékük többnyire 1. Csak egy vagy két anyagfajta koncentrációja szerepel a szorzatokban, és az anódos és a katódos reakciókra vonatkozó koncentrációszorzatokban nincs közös tag. A sztöchiometriai szám egy, ha a felírt reakció elemi lépés. A 2. fejezetben szereplő egyenletek ekkor egyszerű formát öltenek, és elsőrendű reakció esetén az „Elektrokémiai definíciók és jelölések"-ben szereplő egyenletekké redukálódnak.

Nem látszik indokoltnak, hogy az elemi lépés átlépési tényezőjére vonatkozóan valamilyen külön elnevezéssel éljünk.

5. ADSZORPCIÓVAL LEJÁTSZÓDÓ ELEMI LÉPÉSEK SEBESSÉGI ÁLLANDÓI

Ha a reagáló anyagfajták vagy köztitermékek adszorbeálódnak, akkor a reakció sebessége és a koncentrációk között már nem érvényesek a (2.1) és a (2.2) egyenlettel jellemzett egyszerű kinetikai törvények. Az eltérés vagy energetikai, vagy entrópiai okokra, esetleg mindkét tényező együttes szerepére vezethető vissza. E kinetikák tárgyalási módszerei ma még olyan szerteágazóak és ellentmondóak, hogy ezekre vonatkozóan általános érvényű ajánlásokkal jelenleg nem élhetünk.

A helyzet viszonylag még abban az esetben a legjobban tisztázott, amelyben a reagáló anyagfajta a külső Helmholtz-rétegben (a diffúz réteg belső határán) nem

specifikusan adszorbeálódik. Az ilyen adszorpció hatását az elektród kinetikájára Frumkin-effektus elnevezéssel jelölik. Ezen effektus figyelembevételével korrigált sebességi állandókat, átlépési tényezőket stb. gyakran „valódi" sebességi állandónak stb. nevezik. Helyesebb azonban a Frumkin-effektus figyelembevételével korrigált sebességi állandó stb. megjelölést használni. Mindenesetre ilyen korrekció alkalmazása esetén egyértelműen meg kell adni, hogy milyen megfontolások alapján történt a korrekció.

Az elektród felületén lejátszódó fizikai és kémiai adszorpció leírására adszorpciós izotermákat használnak, és így különböző típusú izotermákkal, mint például Langmuir-, Frumkin-, Tyomkin- stb. izotermával összeegyeztethető kinetikai egyenletek ismeretesek. Ilyen egyenletek figyelembevételével számított sebességi állandók és átlépési tényezők esetén egyértelműen meg kell adni a felhasznált egyenletet, valamint azokat a bizonyítékokat is fel kell sorolni, amelyek az adott egyenlet alkalmazhatósága mellett szólnak. (Meg kell jegyezni, hogy az elektródkinetikai adszorpciós hatások is gyakran potenciálfüggőek, és olyan kinetikai paramétereket eredményeznek, amelyek a potenciáltól és a reagáló anyagok koncentrációjától bonyolult módon függnek.)

ELEKTRÓDKINETIKAI ADATOKBÓL SZÁRMAZTATOTT PARAMÉTEREK KÖZLÉSI MÓDJA

1. Az anyagtranszport és az ohmikus feszültségesés figyelembevételével végzett korrekciók minél pontosabbak legyenek, és az alkalmazott módszert világosan meg kell adni.

2. A stacionárius állapot elérésének feltételeit és a beállásához szükséges időt meg kell adni. Nem stacionárius állapotban végzett mérések esetén az időtől függő paraméterek természetét és mérési, ill. szabályozási módjukat kell megadni.

3. A sebesség potenciál- és koncentrációfüggését az átlépési tényező, ill. a reakciórendek fogalmának felhasználásával kell vizsgálni és kifejezni.

4. Ha az átlépési tényező függ a potenciáltól, a sebességi állandókat a mérés potenciáljának feltüntetésével kell megadni.

5. Ha az átlépési tényező független a potenciáltól, a vizsgált reakció egyensúlyi potenciáljához tartozó formális sebességi állandót kell megadni. Meg kell adni a potenciáltartományt, amelyben az átlépési tényezőt állandónak észleltük.

6. Ha a vizsgált reakció egyensúlyi potenciálja nem ismeretes, akkor a sebességi állandót inkább a mérés potenciálján, semmint valamilyen önkényesen választott E° potenciálon kell megadni.

7. A kinetikai paraméterek adszorpcióval kapcsolatos bármilyen korrekcióját egyértelműen kell leírni. A „valódi" sebességi állandó kifejezés nem használható.

A Magyar Gyógyszerészeti Társaság 1987. évi rendezvénynaptára

MGYT Kórházi Gyógyszerészeti Szervezete
VI. Országos Kórházi Gyógyszerészeti Szimpózion
A gyógyszerkészítés és ellenőrzés új útjai
Zalaegerszeg, 1987. március 26—28.
Magyar, német és angol nyelven
Részvételi díj 600,— Ft
Rendezők: Dr. Mohr Tamás, OTKI Központi Gyógyszertár,
1389 Budapest, Pf. 112 és Dr. Mezei Géza, SZOTE Gyógyszertár, 6720 Szeged, Dóm tér 11

MGYT VI. Országos Gyógyszertörténeti Konferencia
KecsKemét, 1987. április (3 nap)

MGYT XIX. Gyógyszeranalitikai Továbbképző Kollokvium
Gyógyszeranalízis
Sárospatak, 1987. április 15—17.
Magyar nyelven
Részvételi díj 800,— Ft
Rendező: Dr. Szepesi Gábor, Kőbányai Gyógyszerárugyár, 1475 Budapest, Gyömrői u. 19.

XXII. Rozsnyay Mátyás Emlékverseny
Zalaegerszeg, 1987. május (3 nap)

MGYT Ifjú Gyógyszerészek IV. Országos Kollokviuma
Aktuális Gyógyszerészeti és szakmapolitikai problémák
Kaposvár, 1987. augusztus 27—28.
Részvételi díj 500,— Ft
Rendező: Dr. Matolcsy István, MGYT Somogy Megyei Szervezete
7400 Kaposvár, Nagygát u. 1.

MGYT Gyógyszerügyi Szervezési Konferencia
A gyógyszerügyi szervezéstudomány aktuális kérdései
Pécs, 1987. szeptember 20—23.
Magyar nyelven
Részvételi díj 1000,— Ft
Rendező: Dr. Kubinyi András, 1102 Budapest, Állomás u. 10.

Felvilágosítást nyújt a Magyar Gyógyszerészeti Társaság Titkársága.
Postacíme 1092 Budapest, Hőgyes E. u. 4., telefonszáma 181—573.

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda főigazgatója
Műszaki szerkesztő: Sándor István
A kézirat a nyomdába érkezett: 1984. szeptember 17. — Terjedelem: 14,35 (A/5 ív)
86.13700 Akadémiai Kiadó és Nyomda, Budapest. — Felelős vezető: Hazai György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Шохар П., Лазар Я., Бернат Г.: Изолирование и подтверждение структуры побочного продукта, образующегося в реакции аминометилирования метилстирола ... 181
Шмид Г.: От комплексов к металлу — малые и большие кластеры переходных металлов ... 199
Шмид Г.: Сандвичные и полусандвичные комплексы азаборолинила ... 207
Надь З.: Вопросы исследования рассеянных элементов гуманбиологических веществ 215
Галамб В.: Соединения переходных металлов в фазовом переносном катализе ... 227

Обзоры

Добровольские, Надь З., Пал З., Тетени П.: Катализаторы гидрированного обессеривания и их механизм ... 247
Давыдова С. Л.: Макромолекулярные макроциклические соединения и их применение в связывании ионов и молекул ... 267
Хорани Дь., Торкоши К.: Электрокаталитическое восстановительное расщепление связи C—Cl на электроде из платинированной платины ... 281
Правила венгерского химического названия и правописания. Физико-химические определения и обозначения, II. *Приложение,* II. *Часть. Гетерогенный катализ* .. 295
Правила венгерского химического названия и правописания. Физико-химические определения и обозначения. Порядок электродных реакций, коэффициент перехода и константы скорости реакции ... 335

CONTENTS

Lectures

Sohár, P., Lázár, J., Bernáth, G.: Isolation and structure verification of the by-productes of aminomethylation of methylstirol ... 181
Schmid, G.: From complexes to metal—small and large clusters of transition elements .. 199
Schmid, G.: Azaborinyl sandwich and halfsandwich complexes ... 207
Nagy, Z.: Problems in the research of traceelements in humanbiological materials ... 215
Galamb, V.: Transition elements in phase-transfer catalysis ... 227

Reviews

Dobrovolszky, A., Nagy, Z., Paál, Z., Tétényi, P.: Catalysts of hydridosulfurization and the mechanism of the reactions ... 247
Davydova, S. L.: Macromolecular macrocyclic compounds and their application to the binding of ions and molecules ... 267
Horányi, Gy., Torkos, K.: Electrocatalytic reductive cleavage of carbon-chlorine bond at platinized platinum electrodes ... 281
Rules of the Hungarian chemical nomenclature and orthography, II. Physico-chemical definitions and designations, Appendix II., Part II. Heterogeneous catalysis ... 295
Rules of the Hungarian chemical nomenclature and orthography. Physico-chemical definitions and designations. Electrode reaction orders, transfer coefficiens and rate constans 335

45 Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Sohár P., Lázár J., Bernáth G.: A metilsztirol aminometilezési reakciójában keletkező melléktermék izolálása és szerkezetigazolása 181
Schmid, G.: Komplexektől a fém felé — kis és nagy átmenetifém-klaszterek 199
Schmid, G.: Azaborolinil szendvics és félszendvics komplexek 207
Nagy Z.: Humánbiológiai anyagok nyomelemkutatásának kérdései 215
Galamb V.: Átmenetifém vegyületek a fázis-transzfer katalízisben 227

Összefoglaló értekezések

Dobrovolszky A.-né, Nagy Z., Paál Z., Tétényi P.: A hidrogénező kénmentesítés katalizátorai és mechanizmusuk 247
Davidova, S. L.: Makromolekuláris makrociklikus vegyületek és alkalmazásuk ionok és molekulák megkötésére 267
Horányi Gy., Torkos K.: Szén—klór kötés elektrokatalitikus reduktív hasítása platinázott platinaelektródon 281

A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai.
Fizikai-kémiai definíciók és jelölések, II. Függelék, II. Rész. Heterogén katalízis 295
A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai.
A Fizikai-kémiai definíciók és jelölések. Elektródreakciók rendje, átlépési tényező és sebességi állandók 335

ISSN 0022—9814