Kémiai Közlemények

65 kötet 1

Főszerkesztő
Hardy Gyula

Akadémiai Kiadó, Budapest 1986

KEKOAS 65 (1) 1—177 (1986)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

65. 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.

EGY ASZPARAGINSAV-PROTEINÁZ GÁTLÁSA PEPTID-ALKOHOLOKKAL*

MÓRA MELINDA, BAJUSZ SÁNDOR

(Gyógyszerkutató Intézet K. V., Budapest)

Érkezett: 1985. április 30-án

Az alábbi munkát néhány évvel ezelőtt végeztük a β-endorfin enzimes átalakulásának vizsgálata kapcsán. A β-endorfin lebomlásában elsődleges egy Leu-Phe kötés hasadása,** amit a katepszin D, vagy egy ehhez hasonló pepszinszerű enzim, ún. aszparaginsav-proteináz vált ki (1. ábra). Ennek a folyamatnak a gátlására készítettünk peptidinhibitorokat.

A proteolitikus folyamatok inhibitorainak tervezésénél célszerűen a szubsztrátok szerkezetéből indulhatunk ki. A hasadó kötés környezetében található néhány P_n, illetve P_n' aminosavrészből kialakított peptid biztosan kölcsönhatásba lép az enzim aktív centrumával, és ha egy ilyen peptid vázában sikerül végrehajtanunk alkalmas módosítást, akkor várható, hogy az aktív centrumban kötődő peptid felfüggeszti az enzimműködést időlegesen, vagy akár véglegesen. A peptidváz kívánatos módosítására, a módosítás mibenlété-

| | | |

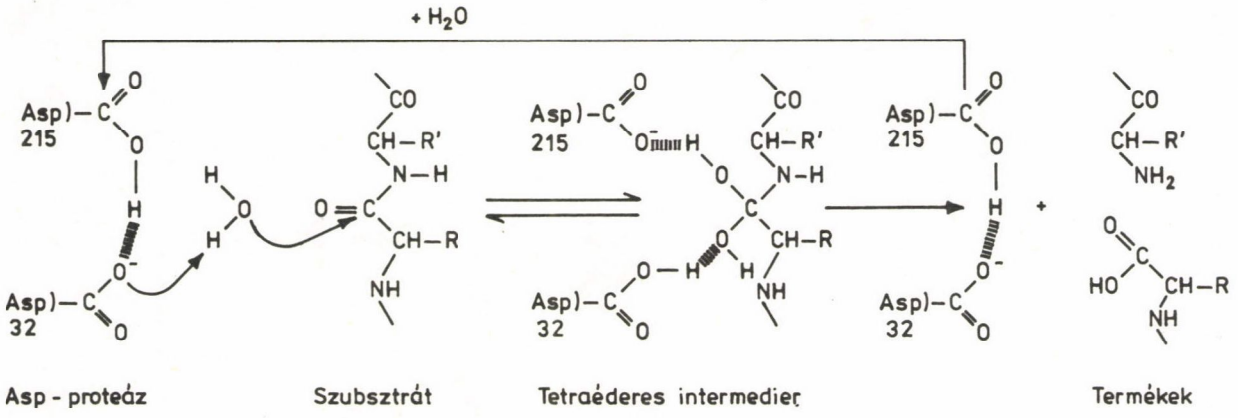
re következtethetünk az enzimreakció mechanizmusából, valamint a már ismert inhibitorok szerkezetéből.

Az aszparaginsav-proteinázok hatásmechanizmusát illetően annyi bizonyos, hogy a peptidkötés hasításában két Asp-rész (pepszinben az Asp^{32} és Asp^{215}) β-karboxil-csoportja vesz részt nem protonált, illetve protonált formában. Valószínű, hogy e két funkciós csoport nem közvetlenül támadja a hasadó kötést, hanem általános sav-bázis katalízis révén elősegítik egy vízmolekula addícióját (2. ábra).[1]

Néhány éve ismert az aszparaginsav-proteinázok egy mikrobiális eredetű inhibitora, a pepsztatin, amely egy acil-pentapeptid. N-terminálisán izovaleril(Iva)-csoportot, a 3. és 5. helyen pedig egy különleges hidroxi-aminosavat, sztatint (Sta) tartalmaz [Sta = (3S, 4S)-4-amino-3-hidroxi-6-metilheptánsav].[2] Az enzim-inhibitor kölcsönhatás során a Sta^3-rész a szubsztrátok P_1-P_1' helyére kerül, és OH-csoportjával kiszorítja az aktív centrumban levő — és a hidrolízisben közvetlen szerepet játszó — vízmolekulát. Az enzim-inhibitor komplex nagy stabilitását ($K_i \sim 0{,}1$—1 nM) éppen a vízvesztéssel járó entrópianövekedésnek tudják be.

Az aszparaginsav-proteinázok hatásos szintetikus inhibitorai általában 6—10 tagú oligopeptidek, a természetes szubsztrátok analógjai. A gátló hatást olyan módon érik el, hogy a szubsztrátok P_1-P_1' részét sztatinnal helyettesítik, illetve a P_1 és P_1' aminosavrészek közötti CO-NH kötést módosítják, a nem hidrolizáló CH_2-NH vagy CH(OH)-CH_2-csoportot építik be.[3, 4, 5] Kisebb tagszámú inhibitorhoz két úton jutottak. Egyrészt — kiindulva az enzimreakció mechanizmusából — P_1'-P_3' vagy P_1'-P_4' szubsztrát alegységnek megfelelő peptideket állítottak elő úgy, hogy az N-terminálisra (P_1') α-halogénkarbonsavat építettek.[6] A vegyületek irreverzíbilis inhibitorok, ugyanis az enzim aktív centrumába kerülve észtert képeznek az egyik Asp-résszel. Hátrányuk, hogy a gátlási (észterezési) reakció lassú. A másik lehetőség a szubsztrátok tanulmányozása során adódott. Kiderült ugyanis, hogy a jó szubsztrát-tulajdonságokkal rendelkező Z-His-Phe-Phe-OMe alkohol-analógja, a Z-His-Phe-Phe-ol kompetitív inhibitorként működik (a molekulákban a Z-csoport [Z = benzil-oxi-karbonil-] a P_3 szubsztrát-alegységet, a Phe-OMe, illetve Phe-ol pedig a P_1'-t reprezentálja).[7] Bár a tripeptid-alkohol inhibíciós konstansa ($2{,}4 \times 10^{-4}$ M) messze elmarad a valóban hatékony inhibitorokétól, kis mérete miatt mégis ezt választottuk szerkezeti modellnek az endorfin-lebomlás gátlására készített peptidekhez.

Vizsgálatainkban — a fentieknek megfelelően — a β-endorfin hasadó szekvenciájából (1. ábra) indultunk ki, majd különböző helyettesítéseket



2. ábra. Az aszparaginsav-proteinázok - mint sav-bázis katalizátorok - működési modellje

végeztünk, hogy erősebb kötődést találva, növeljük az inhibitor peptid-alkohol "versenyképességét" a természetes szubsztráttal szemben. Az aminosavcseréknél figyelembe vettük, hogy a katepszin D nemcsak a fenti Leu-Phe kötést hasítja, de általában könnyen hidrolizálja a hidrofób aminosavak közötti kötést, pl. a Phe-Phe kötést. Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A β-endorfin P_3-P_1' részének megfelelő Val-Thr-Leu-Phe-ol (I) 0,3 mM koncentrációban 50 %-ban gátolta a Leu-Phe kötés hidrolízisét. A P_1' helyen levő Phe oldallánc helyettesítése, Trp-ol, Tyr-ol vagy Leu-ol beépítése inaktív tetrapeptid-alkoholokat (II-IV) eredményezett. Az L-fenilalaninol konfigurációjának megváltoztatása sem volt előnyös. A IX tetrapeptidből ilyen módon nyert V inaktív, a hatékonyabb XVII esetében pedig csökkent hatású analógot (XVIII) eredményezett.

A P_1'-hez hasonlóan P_1 helyen is az eredeti aminosav, a β-endorfinban előforduló Leu a legmegfelelőbb. Phe-nal egyáltalán nem cserélhető a Leu: a P_1 = Phe tartalmú peptidek (VI-VIII) inaktívak. Az eredményt meglepőnek tartjuk, mivel eddigi ismereteink szerint a katepszin D nagy affinitást mutat a Phe-Phe dipeptidrészhez, a Phe-Phe kötést kedvezményezetten hasítja a legtöbb szubsztrátban. A Leu/Nle és Leu/Met csere sem szerencsés, az így kapott IX és X egy, illetve két nagyságrenddel kevésbé hatékony, mint a megfelelő Leu-peptid (XI).

A P_2 helyen végrehajtott Thr/Val csere egy nagyságrenddel növelte a hatékonyságot (vö. I/XI és XIII/XI). A Thr és Val szerkezeti rokonságából következik, hogy valójában csak egy OH/CH_3 cserére került sor. Lehetséges, hogy az OH csoportot helyettesítő CH_3 kisebb térigénye szorosabb illeszkedést enged az enzim és az inhibitor között és ez eredményezi a nagyobb aktivitást. A Thr/Pro csere az inaktív XII-höz vezetett. Mivel a Pro és Val hasonlóan erős hidrofób kötést létesít a legtöbb aminosav-oldallánccal (tehát valószínűen az enzim S_2 alegységével is), arra gondolhatunk, hogy a Pro merev gyűrűje jelentősen módosítja a molekula konformációját, pl. az N-terminális D-Phe és a C-terminális Phe-ol (vagy Leu-Phe-ol rész) XI-ben levő viszonylagos helyzetét, és ennek a következménye a gátló hatás megszűnése.

A P_3 helyen végzett Val/D-Phe csere közömbös a gátlás szempontjából: I és XIII hatékonysága azonos. Ez a tény arra utal, hogy egy D-aminosav-oldallánc is képes erős kapcsolatot létesíteni az enzim valamely S_3^* oldalláncával. Az L- és D-aminosav-oldalláncok eltérő irányultsága miatt feltételezhetjük, hogy S_3^* más, mint az L-Val kötésre szolgáló S_3. Az S_3^* enzim-alegységhez kötődhet a XIV D-Trp része is. XIV tetrapeptidnek a D-Phe-tartal-

1. táblázat*

Sor-szám	Szerkezet** β-endorfin-(14-18): Leu-Val-Thr-Leu-Phe P_4 P_3 P_2 P_1 P'_1	Peptid koncentráció ($x10^{-4}$mol/L)	Gátlás (%)
I	Val-Thr-Leu-Phe-ol	3	50
II	phe-Val-Leu-Trp-ol	3	0
III	phe-Val-Leu-Tyr-ol	3	0
IV	phe-Val-Leu-Leu-ol	3	0
V	phe-Val-Nle-phe-ol	3	0
VI	Val-Thr-Phe-Phe-ol	3	0
VII	phe-Thr-Phe-Phe-ol	3	0
VIII	phe-Val-Phe-Phe-ol	3	0
IX	phe-Val-Nle-Phe-ol	3	50
X	phe-Val-Met-Phe-ol	30	50
XI	phe-Val-Leu-Phe-ol	0,3	50
XII	phe-Pro-Leu-Phe-ol	30	0
XIII	phe-Thr-Leu-Phe-ol	3	50
XIV	trp-Val-Leu-Phe-ol	30	100
XV	Pro-phe-Val-Leu-Phe-ol	3	50
XVI	Glp-phe-Val-Leu-Phe-ol	0,3	50
XVII	Glp-phe-Val-Nle-Phe-ol	0,3	100
XVIII	Glp-phe-Val-Nle-phe-ol	3	50
XIX	Glp-phe-Val-Nle-Phe-amin	3	50
XX	Glp-phe-Val-Nle-Phe-ol-éter	3	50

**Phe-ol és phe-ol = L-, ill. D-2-amino-3-fenilpropanol, phe = D-Phe, Phe-amin = L-2-amino-3-fenil-propil-amin, Phe-ol-éter = L-2-amino-3-fenil-propil-metil-éter, trp = D-Trp.

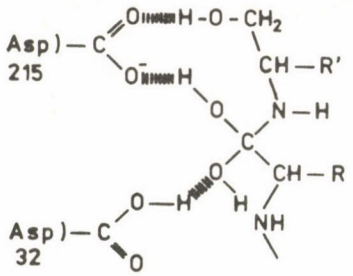
*A méréseket K e n e s s e y Ágnes és G r á f László (Gyógyszerkutató Intézet K. V., Budapest) végezte a következő vizsgálati körülmények között: 1 mg/ml koncentrációjú szubsztrátot 4,0-es pH-jú ammónium-formiát pufferben, ekvivalens fehérjemennyiséget tartalmazó sertés-hipofízis-homogenizátummal és a vizsgálandó peptiddel inkubáltak 37 °C-on 60 percig. A reakciót $3 \cdot 10^{-5}$ M pepsztatinnal állították le. A reakcióelegy gélelektroforézise után a hasadási termékek mennyiségéből következtettek a gátlás mértékére.

mú XI analóghoz viszonyított csökkent aktivitása jelzi, hogy az S_3^* is rendelkezik oldallánc-specifitással, azaz a létesített hidrofób kötés erőssége az oldallánc minőségének függvénye.

A tetrapeptid-alkoholok oldékonyságának növelése érdekében Pro, illetve Glp részt kapcsoltunk N-terminálisukhoz. Az eddigi legaktívabb tetrapeptidből (XI) kapott Pro-származék (XV) oldékonysága ugyan megfelelő volt, de az eredeti aktivitás jelentősen csökkent. A Glp-peptid (XVI) azonban az anyavegyület (XI) hatékonyságát mutatta. Amikor pedig a XI-nél kevésbé aktív [9] N-terminálisához kapcsoltunk Glp-t, eljutottunk a sorozat leghatékonyabb vegyületéhez, XVII-hez, ami $3x10^{-5}$M koncentrációban már teljesen gátolja a β-endorfin proteolízisét, a Leu-Phe kötés hidrolízisét.

A peptid-alkoholok gátlási mechanizmusának értelmezésénél csak abból indulhatunk ki, hogy ezek $P_n...P_1-P_1'$ szekvenciájú peptid-észter (és -amid) szubsztrátok analógjai. Tehát a C-terminális szerkezete határozza meg, hogy a peptidek miként reagálnak az enzimekkel: ha P_1' CO-csoportot tartalmaz, szubsztrátként viselkednek, ha CH_2OH-csoportot hordoz, gátolják az enzimműködést. Lehet, hogy a P_1-P_1' kötés hidrolízisében a P_1' CO-csoportja is fontos szerepet játszik, amire a CH_2OH-csoport nem képes. Lehet az is, hogy a CH_2OH-csoport hidrogénhíd képzése révén gátolja a termékek képződését a tetraéderes intermedierből (tehát a P_1-P_1' kötés hasadását), amit a CO-csoport vagy nem befolyásol, vagy éppen elősegít.

A CH_2OH-csoport szerepének tanulmányozása céljából előállítottuk a leghatékonyabb vegyület (XVII) amino (XIX) és metil-éter (XX) analógját. Az új származékok a D-Phe-ol analóghoz (XVIII) hasonló csökkent hatást mutattak. XVIII-nál ez annak tudható be, hogy a P_1'-rész D konfigurációja miatt a benzil-oldallánc és a terminális CH_2OH-csoport egyidejű illeszkedésére nincs lehetőség. Ha a $P_1'-S_1'$ oldalláncok között ki is alakul a megfelelő hidrofób kötés, a terminális CH_2OH hidrogénhíd-létesítő készsége kisebb, mint az L analógban (XVII) az eltérő orientáltság miatt. XIX-ben a CH_2NH_3 hidrogénhíd-létesítő készsége önmagában is kisebb, mint a CH_2OH-csoporté, XX-ban pedig a CH_2OCH_3-csoport csak akceptorként vehet részt hidrogénhíd kialakításában — éppen úgy, mint az észter-szubsztrátok P_1'-részének CO-csoportja. Megfigyelésünk szerint XX szubsztrátként is viselkedik, a Nle-rész utáni peptidkötése hidrolizálódik. Ebből következik, hogy még tökéletes (a XVII-hez hasonló) illeszkedés esetén is csak addig gátolhatja a β-endorfin proteolízisét, amíg maga el nem hasad. XX szubsztrát-tulajdonságából következtethetünk a $P_n.....P_1'$ szerkezetű peptid-alkoholok inhibitor-tulajdonságának eredetére. Valószínű, hogy a CH_2OH terminális a tetraéderes intermediert



3. ábra. Peptid-alkohol és aszparaginsav-proteináz kölcsönhatása

hidrogénhíd létesítése révén stabilizálja (3. ábra), illetve megakadályozza, hogy ez a termékek képződésének irányába továbbalakuljon.

Az alkohol funkciós csoportot a megfelelő aminosav- vagy peptid-metilészter kálciumbórhidrides redukciójával alakítottuk ki.[8] A $Ca(BH_4)_2$ Na BH_4-ből és vízmentes $CaCl_2$-ból in situ elkészíthető. A redukciót szobahőn vezettük etanolban. Bár a kálciumbórhidrid bomlik az alkoholos oldatban ilyen hőmérsékleten, belőle 2,5-szeres moláris mennyiséget használva a kiindulási észter 1—2 óra alatt teljesen átalakul. Racemizáció fellépését nem tapasztaltuk. Mivel a redukció gyakorlatilag kvantitatív, a funkciós csoportot a kész peptid-metilészterből a védőcsoport eltávolítását megelőző lépésben is ki lehet alakítani. Karbobenzoxi-aminosav-metil-észterek redukciójánál kismértékű ($\leqq$ 15 %) mellékreakcióval kell számolnunk. A képződött amino-alkoholból ugyanis az alkalmazott reakciókörülmények között intramolekulás acileződéssel 4-alkil-oxazolidin-2-on keletkezik egy molekula benzilalkohol kilépése közben. A jelenség analóg a karbobenzoxi-treonin erősen bázikus körülmények között megfigyelt gyűrűzárásával,[9] és peptidek redukciójakor természetesen nem lép fel. Karbobenzoxi-amino-alkoholt a megfelelő védett aminosavból készített vegyes-anhidrid $NaBH_4$-es redukciójával is előállíthatunk vizes tetrahidrofuránban 10—15 ^{o}C-on.[10] E reakció során is képződik azonban melléktermék. A vegyesanhidrid a már kialakult alkoholt acilezi:

$$Z\text{-}NH\text{-}CH(R)\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH(R)\text{-}NH\text{-}Z$$

A vegyesanhidrid bomlékonysága miatt a redukció reprodukálhatósága gyengébb, mint ha metilésztert redukálunk.

A peptideket stepwise-módszerrel építettük fel, vegyesanhidrides vagy aktív észteres acilezést alkalmazva. Számottevő mértékű O-acileződést nem figyeltünk meg.

ÖSSZEFOGLALÁS

A katepszin D (egy aszparaginsav-proteináz) a β-endorfint az 1—17 és 18—31 fragmensre hasítja. E reakció gátlására szintetizáltunk peptid-alkoholokat (C-terminális: CH_2OH) a polipeptid 15—18 szekvencia-részéből kiindulva. A leghatékonyabb vegyület, a Glp-D-Phe-Val-Nle-Phe-ol, teljesen gátolta a β-endorfin hasadását $3x10^{-5}$M koncentrációban. A peptid C-terminálison CH_2OCH_3-csoportot tartalmazó analógja szubsztrátként viselkedett. E megfigyelés alapján értelmeztük a peptid-alkoholoknak az aszparaginsav-proteinázokkal szembeni gátló hatását.

SUMMARY

β-Endorphin is cleaved into fragments 1—17 and 18—31 by cathepsin D (an aspartic proteinase). To find inhibitors of this reaction, peptide alcohols (C terminal: CH_2OH), derived from the sequence portion 15—18 of the polypeptide, were synthesized. The most active compound, Glp-D-Phe-Val-Nle-Phe-ol, completely blocked the cleavage of β-endorphin at a concentration of $3x10^{-5}$M. The analogue peptide with terminal CH_2OCH_3 group behaved as a substrate. Based on this finding an explanation of the inhibitory action of peptide alcohols on the aspartic proteinases is suggested.

IRODALOM

1. Rich, D. H.: J. Med. Chem. 28, 263—273 (1985).
2. Umezawa, H., Aoyagi, T., Morishima, H., Matzusaki, M., Hamada, H., Takeuchi, T.: J. Antibiot. 23, 259 (1970).
3. Boger, J., Lohr, N. S., Ulm, E. H., Poe, M., Blaine, E. H., Fanelli, G. M., Lin, T-Y., Payne, L. S., Schorn, T. W., Lamont, B. I., Vassil, T. C., Sabilito, I. I., Veber, D. F., Rich, D. H., Boparai, A. S.: Nature 303, 81 (1983).
4. Szelke, M., Leckie, B., Hallett, A., Jones, D. M., Sueiras, J., Atrash, B., Lever, A. F.: Nature 299, 555 (1982).
5. Szelke, M., Jones, D. M., Atrash, B., Hallett, A., Leckie, B.: Peptides Structure and Function. Proceedings of Eighth American Peptide Symposium; Hruby, V. J., Rich, D. H., Eds; Pierce Chemical Co.: Rockford, IL, 579—582 (1983).
6. Suketa, Y., Inagami, T.: Biochemistry 14, 3188 (1975).
7. Inouye, K., Fruton, J. S.: Biochemistry 7, 1611 (1968).
8. Kollonitsch, J., Fuchs, O., Gábor, V.: Nature 175, 346 (1955).
9. Bergel, F., Wade, R.: J. Chem. Soc. 941—947 (1959).
10. Ishizumi, K., Koga, K., Yamada, S-I.: Chem. Pharm. Bull. 16, 492 (1968).
11. Gráf, L., Kenessey, Á., Makara, G. B.: Endorphins '78; Gráf, L., Palkovits, M., Rónai, A. Z., Eds; Akadémiai Kiadó, Budapest, 127—137 (1978).

A HATOS HELYZETBEN ERŐSEN LIPOFIL OLDALLÁNCÚ D-AMINOSAVAKAT TARTALMAZÓ SZUPERAKTÍV GnRH-ANALÓGOK SZINTÉZISE ÉS BIOLÓGIAI AKTIVITÁSA*

ÉRCHEGYI JUDIT, SEPRŐDI JÁNOS, NIKOLICS KÁROLY, TEPLÁN ISTVÁN, VADÁSZ ZSOLT

(SOTE I. sz. Kémiai-Biokémiai Intézet, Pécs)

KOVÁCS MAGDOLNA

(POTE Anatómiai Intézet, Budapest)

KANYICSKA BÉLA

(Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett: 1985. április 30-án

BEVEZETÉS

A gonadotropin hormon releasing hormon (GnRH) analógok kutatásának már kezdeti stádiumában kiderült, hogy a 6-os helyzetű glicint erősen lipofil oldallándú D-aminosavval helyettesítve a natív hormonnál sokkal aktívabb ún. szuperaktív analógok nyerhetők, amelyek megnövekedett és hosszan tartó luteinizáló hormon (LH) és follikulusz stimuláló hormon (FSH) felszabadításra képesek.[1, 2, 3] Ez a hatás általában tovább fokozható, ha a 10-es helyzetű glicinamid helyett etilamid szubsztitúciót alkalmazunk.[4, 5] A szuperaktív GnRH-analógok felhasználhatók ovuláció indukcióra haszonállatok mesterséges megtermékenyítésénél,[6] ezenkívül alkalmazást nyerhetnek a fogamzásgátlásban[7] és a rákkemoterápiában is,[8] így érthető, hogy szinte az összes eddig leírt szuperaktív analóg szabadalmi védettség alatt áll.

Korábbi biológiai mérések eredményei[9] és a kvantitatív szerkezet-hatás összefüggések (QSAR) vizsgálata arra engedtek következtetni, hogy a szuperaktív GnRH-analógok aktivitása és a 6-os helyzetű D-aminosav oldalláncának lipofilitása között összefüggés van:[10] a nagyobb lipofilitás nagyobb biológiai aktivitással jár együtt. Újabban azonban Nestor és munkatársai[11, 12]

*A Peptidkémiai Munkabizottság 1984. december 3—4-i ülésén elhangzott előadás.

arra a következtetésre jutottak, hogy ez az összefüggés az erősen lipofil oldalláncú analógok biológiai aktivitása és az oldalláncuk lipofilitása között korántsem olyan egyszerű, mint azt korábban feltételezték.

Ebben a cikkben új szuperaktív GnRH-analógok szintéziséről és biológiai vizsgálatáról számolunk be, melyek erősen lipofil D-aminosavakat (D-tiroxint,* D-tironint és 4-klór-D-fenilalanint) tartalmaznak a 6-os helyen. Különösen a D-Cpa^6, a D-Thy^6 tartalmú analógok, valamint a rövidesen állatgyógyászati szerként forgalomba kerülő [D-Phe^6]-GnRH(1-9)-EA (Ovurelin^R) bizonyultak hatásosnak a biológiai mérések során. Az általunk alkalmazott 6-os helyzetű szubsztitúciók további előnye, hogy a D-Thx és a D-Cpa aminosavaknak a GnRH-ba való beépítése lehetőséget ad arra, hogy belőlük katalitikus triciálással specifikusan jelzett GnRH-analógok állíthatók elő.

Az általunk szintetizált analógoknál megvizsgáltuk, hogy van-e egyértelmű kapcsolat a biológiai aktivitás és a 6-os helyzetű aminosav oldalláncának lipofilitása között.

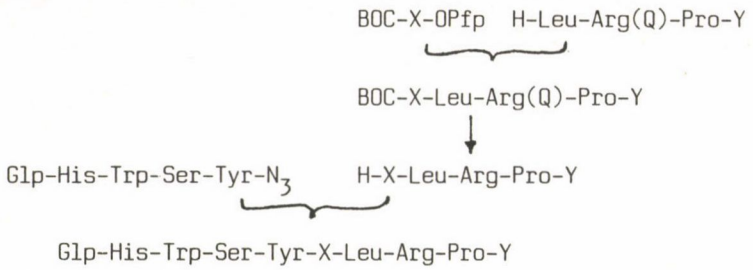
MÓDSZEREK, ANYAGOK

a) Peptidszintézis és analitikai módszerek:

A GnRH-analógokat klasszikus oldatfázisú peptidkémiai módszerekkel állítottuk elő. A H-Leu-Arg(Q)-Pro-Y peptideket lépésenkénti lánchosszabbító eljárással szintetizáltuk,[13] majd N-terc-butiloxi-karbonil-D-tiroxin-, illetőleg N-terc-butiloxi-karbonil-4-klór-D-fenilalanin-pentafluor-fenil-észterével acetileztük. Q és Y jelentése, valamint a szintézis vázlata az 1. ábrán látható. A terc-butil-oxi-karbonil védőcsoport eltávolítására vagy sósavas jégecetet használtunk, vagy pedig egy lépésben hasítottuk a nitro-csoporttal cseppfolyós hidrogén-fluoridban. A fragmensek fizikai-kémiai tulajdonságai az 1. táblázatban találhatók.

A nona- és a dekapeptidszármazékokat minden esetben az N-terminális pentapeptidazid és a megfelelő C-terminális fragmens kondenzációjával készítettük a következő módon: oldószerként dimetil-formamidot használtunk, az azidkészítést -20 ^{o}C-on 15 percig végeztük; 4 ekvivalens 6N sósavat és 1,1 ekvivalens nátrium-nitritet használtunk a pentapeptidhidrazid aziddá alakításához, majd az 1 ekvivalens aminokomponens -15 ^{o}C-ra hűtött oldatának hozzáadása után a reakcióelegy pH-ját trietil-aminnal 7,5-re állítottuk be.

*Rövidítések: D-tiroxin: D-Thx; D-tironin: D-Thy; 4-klór-D-fenilalanin: D-Cpa; etilamid: EA.



1. ábra. A szintézisek általános menete
Rövidítések: X: D-tirozin, D-tironin vagy 4-klór-D-fenilalánin,
Y: -Gly-NH_2 vagy etil-amid, Q: -H atom vagy-NO_2 csoport

Ezután 30 percet -15 °C-on, majd 48 órát 0 °C-on kevertettük a reakcióelegyet. Az oldószert vákuumban lepároltuk, az így kapott nyers terméket Sephadex G-25 (Pharmacia) géllel töltött 2 x 110 cm-es oszlopon 50 %-os ecetsavban tisztítottuk. A megfelelő frakciók begyűjtése és bepárlása után további tisztítást végeztünk középnyomású folyadékkromatográfiával. Az oszlopot (1,5 x 42 cm) C_{18}-szilikagéllel töltöttük (Whatman LRP-1, 13—24 μm). A lineáris gradiens elúcióhoz metanol és 0,1 M ammónium-acetát-puffer (pH = 4,0) elegyét használtuk: a szerves komponens aránya 35—70 térfogatszázalék között változott.

A D-Thy^6 tartalmú analógokat a megfelelő D-Thx^6 tartalmú analógokból állítottuk elő katalitikus hidrogénezéssel. Dimetil-formamidot használtunk oldószerként, amely 10 térfogatszázalék 1 N kálium-hidroxid oldatot tartalmazott. Katalizátorként 10 %-os palládium/kálcium-karbonátot használtunk tíz tömegszázaléknyi mennyiségben. Hasonlóképpen elvégezhető a D-Cpa^6 tartalmú analógok katalitikus hidrogénezése, és így a megfelelő D-Phe^6 analógokhoz jutottunk. Az átalakulást vékonyrétegkromatográfiás, valamint nagy nyomású folyadékkromatográfiás (HPLC) vizsgálatokkal is igazoltuk.

Az analógok tisztaságát először vékonyrétegkromatográfiával ellenőriztük (Merck; Alufolien, Kieselgel 60) a következő futtatószerekben: A = etil-acetát—piridin—ecetsav—víz 30:20:6:11; B = etil-acetát—piridin—ecetsav—víz 60:20:6:11; C = etil-acetát—piridin—ecetsav—víz 120:20:6:11; D = etil-acetát—piridin—ecetsav—víz 240:20:6:11; E = aceton—toluol 1:1; F = kloroform—metanol—ecetsav 85:10:5; G = 1-butanol—ecetsav—víz—etil-acetát 1:1:1:1; H = 1-butanol—ecetsav—víz 4:1:1; I = 1-butanol—víz—ecetsav

1. táblázat

Vegyület	Molekula-tömeg	Op.(°C)	$(\alpha)_D^{20}$	R_f értékek [e]
BOC-D-Thx-OH	877,0	211-213	+7,7° [a]	D: 0,85 N: 0,60
BOC-D-Thx-Leu-Arg-Pro-Gly-NH_2	1300,5	208-209	-6,8° [b]	B: 0,35 G: 0,70 H: 0,60
H-D-Thy-Leu-Arg-Pro-Gly-NH_2x2HCl	1326,9	185-190		B: 0,16 G: 0,67
BOC-D-Cpa-Leu-Arg(NO_2)-Pro-Gly-NH_2	767,3	134-135		B: 0,80 C: 0,50 F: 0,50
H-D-Cpa-Leu-Arg-Pro-Gly-NH_2x2HF	662,2	169-181	-37,0° [c]	A: 0,50 B: 0,10 G: 0,45
BOC-D-Thx-Leu-Arg(NO_2)-Pro-EA	1315,5	172-174	-28,5° [d]	D: 0,48 E: 0,20 M: 0,76
H-D-Thx-Leu-Arg-Pro-EAx2HF	1210,1	224-227	-42,0° [d]	A: 0,77 B: 0,18 L: 0,48
BOC-D-Cpa-Leu-Arg-Pro-EA	693,28	142-145		B: 0,45 G: 0,55
H-D-Cpa-Leu-Arg-Pro-EAx2HCl	666,15	159-165		A: 0,79 B: 0,20

a: c = 1, metanol-dimetil-formamid 1 : 1; b: c = 0,5, dimetil-formamid; c: c = 0,5, víz; d: c = 1,0, metanol;
e: a futtatószerek felsorolását ld. a "Módszerek, anyagok" c. részben.

4:5:1 (felső fázis); J = 1-butanol—piridin—ecetsav—víz 15:1:4:20 (felső fázis); K = 2-propanol—1 M ecetsav 2:1; L = 1-butanol—piridin—ecetsav—víz 60:20:6:11; M = 1-butanol—piridin—ecetsav—víz 120:20:6:11; N = etil-acetát—piridin—ecetsav—víz 480:20:6:11.

Az aminosavanalíziseket JEOL JLC 5 aminosavanalizátorral végeztük. A peptideket 4N metánszulfonsavban 105 ^{o}C-on 24 óráig hidrolizáltuk. Az aminosavanalízisek és a vékonyrétegkromatográfiás vizsgálatok eredményei a 2. táblázatban találhatók.

A termékeink tisztaságát nagy nyomású folyadékkromatográfiás módszerrel is ellenőriztük. A készülék 25 x 0,5 cm-es oszlopból, 3,0 x 0,5 cm-es előtét-oszlopból, pumpából (Waters M 6000 A), injektorból (Waters U6K) és változtatható hullámhosszúságú UV detektorból (Waters M 450) állt. Az oszlopok Shandon ODS-Hypersyl, 5 μm részecskeméretű C_{18}-szilikagél töltetet tartalmaztak. A detektálást 280 nm-nél végeztük. Eluensként metanol és 0,1 M nátrium-dihidrogén-foszfát-puffer (pH = 2,0) megfelelő (50—70 térfogatszázalék metanol-tartalmú) elegyeit használtuk.

A nagy nyomású folyadékkromatográfiával meghatároztuk analógjaink relatív retenciós térfogatát is (k'). (k' = retenciós térfogat-holttérfogat/holttérfogat.) Az így számolt k' értékek egy adott sorozaton belül a 6-os helyzetű aminosav oldalláncok lipofilitásának mértékét tükrözik.[12] Ezeknél a méréseknél az eluens 70 térfogatszázalék szerves komponenst tartalmazott. A mérések eredményei a 2. táblázatban találhatók.

b) Biológiai mérési módszerek.

Analógjaink in vitro LH-felszabadító képességének vizsgálatára patkány hipofízis elülső lebenyéből származó primer sejtkultúrát használtunk:[14] a sejteket 4 óráig inkubáltuk GnRH-val, ill. a GnRH-analógokkal, majd a felszabadult LH-t radioimmunoassay-vel mértük.

Az analógok tartós ovulációgátló hatásának vizsgálatát szabályos 4 napos ciklusú patkányokon végeztük, hasonlóan mint korábbi kísérleteinkben:[15] az első dózist az ösztrusz ciklusfázisban adtuk déli 12 órakor, majd 10 napon keresztül minden nap ugyanabban az időpontban adtuk a további dózisokat. Azokat az eseteket, amikor az állatok a kezelés alatt végig anösztruszban voltak, úgy értékeltük, hogy nem ovuláltak. Ha ösztruszt tapasztaltunk, az utána következő metaösztruszban kivettük az ováriumot a tubával együtt, és mikroszkóp alatt megvizsgáltuk, hogy volt-e peteürülés.

Az analógok in vivo LH-felszabadító aktivitásának teszteléséhez ivarérett 30—35 g tömegű hím egereket használtunk. Az állatok 1 μg peptidet

2. táblázat

A GnRH-analógokra jellemző kromatográfiás értékek és az aminosavanalízisek eredményei

Analóg	R_f értékek[a]			k' (HPLC)[b]	Aminosavanalízis[c]							
					Glu	His	Ser	Tyr	Leu	Arg	Pro	Gly
I. [D-Thx^6]-GnRH	A:0,65	H:0,68	K:0,30	3,04	0,97	0,98	0,98	0,99	0,98	1,01	0,93	0,96
II. [D-Thy^6]-GnRH	A:0,45	I:0,10	L:0,59	0,39	0,98	0,97	0,94	1,02	1,00	0,98	0,94	0,98
III. [D-Cpa^6]-GnRH	A:0,50	G:0,55	L:0,66	0,83	0,96	0,97	1,00	1,04	0,96	1,03	1,04	0,98
IV. [D-Thx^6]-GnRH-(1-9)-EA	A:0,61	G:0,60	H:0,30	3,87	0,97	0,96	0,88	1,00	1,00	0,76	0,95	
V. [D-Thy^6]-GnRH-(1-9)-EA	A:0,70	G:0,66	H:0,23	0,65	0,98	1,00	0,90	0,99	1,01	0,93	0,96	
VI. [D-Cpa^6]-GnRH-(1-9)-EA	A:0,57	G:0,59	H:0,24	1,13	1,07	1,00	0,97	0,94	1,00	0,99	1,06	

[a], [b] A futtatószerek felsorolását és k' definícióját ld. a "Módszerek, anyagok" c. részben.

[c] A peptidek hidrolízise során a Trp részben károsodott, ezért nem adtunk meg számszerű analízis értéket.

3. táblázat

A GnRH-analógok LH-felszabadító képessége
patkány hipofízis sejtkultúrákban

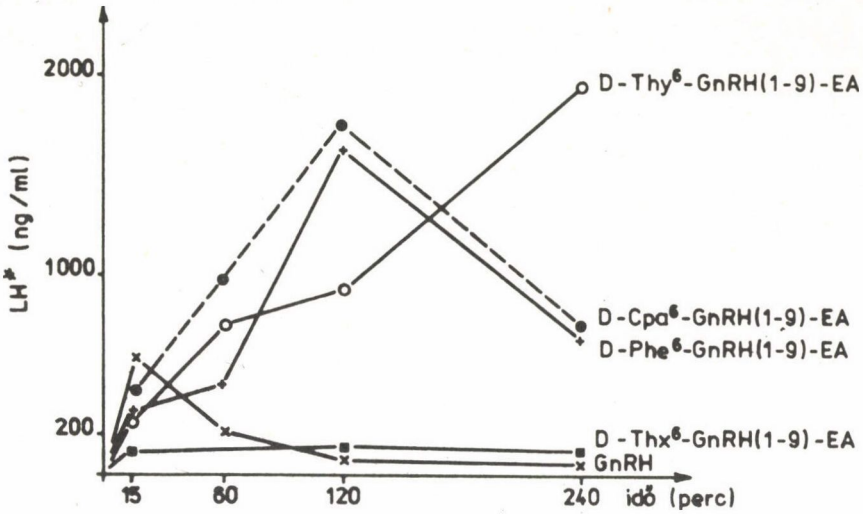
Analóg	$ED_{50} \times 10^6$(M)	Relatív aktivitás
GnRH	343,6	1,0
[D-Thx^6]-GnRH	28,9	11,9
[D-Thy^6]-GnRH	24,3	14,1
[D-Cpa^6]-GnRH	20,6	16,6

kaptak szubkután, majd 15, 60, 120, illetve 240 perc múlva időpontonként 8—8 állatot dekapitáltunk, a szérumokból radioimmunoassay-vel LH-t határoztunk meg, NIAMDD patkány KIT[16] segítségével.

EREDMÉNYEK, ÉRTÉKELÉS

A Gly^{10}-NH_2 lánc végű GnRH-analógok ED_{50} értékek alapján számolt relatív in vitro LH-felszabadító képességét a 3. táblázat tartalmazza. Az itt felsorolt analógok közül a D-Cpa^6-analóg bizonyult a legaktívabbnak: kb. 16-szor volt aktívabb a GnRH-nál. Figyelemre méltó, hogy a [D-Thx^6]-GnRH viszont csak 12-szer volt aktívabb a GnRH-nál annak ellenére, hogy a lipofilitása messze a legnagyobb ebben a sorozatban. (A lipofilitást jól jellemző k' értékek definícióját ld. a "Módszerek, anyagok" c. részben.)

A Pro^9-EA láncvégű analógok in vivo LH-felszabadító képességét hím egereken teszteltük, az eredmények a 2. ábrán és az 5. táblázatban találhatók. Ezek az eredmények is azt mutatják, hogy a sorozat leglipofilebb analógja nem szükségszerűen a legaktívabb, ugyanis a leglipofilebb [D-Thx^6]-GnRH-(1-9)-EA analóg meglepően kis aktivitást mutatott. Igen jónak bizonyult azonban a D-Cpa^6-os szubsztitúció, és a belőle katalitikus hidrogénezéssel nyerhető [D-Phe^6]-GnRH-(1-9)-EA is nagy aktivitást mutat. Az utóbbi vegyületet 21 országba jelentették be szabadalmaztatásra (a magyar szabadalom lajstromszáma: 185 535). A Reanal Finomvegyszergyár várhatóan még az idén kereskedelmi forgalomba hozza az említett analógot OVURELIN^R néven, állatgyógyá-



2. ábra. Hím egér szérum LH-koncentrációjának időbeli változása 1 μg analóg szubkután injektálása után.
Az LH érték az adott mennyiségű patkány LH-val azonos immunreaktivitású egér LH-t jelent

szati célra. Ezért is nagy jelentőségű, hogy a [D-Cpa^6]-GnRH-(1-9)-EA katalitikus triciálásával elő lehet állítani az OVURELIN^R hatóanyagának radioaktívan jelzett változatát, amely felhasználható pl. metabolizmusvizsgálatokhoz, vagy receptorkötési tesztek elvégzéséhez.

Egy másik in vivo tesztben a Pro^9-EA terminálisú analógjaink ovulációgátló hatását vizsgáltuk patkányon. Mindegyik vizsgált analóg igen hatásosnak bizonyult (ld. 4. táblázat): 250 ng-os dózisban 100 %-os ovulációgátlást eredményeztek. Kisebb dózisnál a [D-Phe^6]-GnRH-(1-9)-EA analóg még mindig jelentős (50 %-os) gátlást mutatott, a D-Cpa^6 és a D-Thy^6 tartalmú analógok azonban már nem, ill. csak 25 %-ban gátolták az ovulációt.

Az analógok ovulációgátló hatása összhangban van a mért in vitro és in vivo LH-felszabadító képességgel: vagyis a GnRH 6-os pozíciójában lipofilebb oldalláncot tartalmazó analóg biológiai aktivitása nem feltétlenül nagyobb a kevésbé lipofil oldalláncot tartalmazó analóg aktivitásánál. Tehát a mi méréseink is alátámasztják azt a korábban közölt észrevételt,[11, 12] hogy a 6-os helyzetben D-aminosavval szubsztituált GnRH-analóg biológiai aktivitása és a 6-os helyzetű aminosav-oldallánc lipofilitása között nincs

4. táblázat

A GnRH-analógok ovulációgátló hatása nőstény patkányon

Analógok	Dózis (μg/állat)	Állatok száma	Az ovulált állatok száma	Ovuláció blokkolás %
[D-Thy^6]-GnRH(1-9)-EA	1,0	4	0	100
	0,25	8	0	100
	0,10	8	6	25
[D-Phe^6]-GnRH(1-9)-EA	1,0	4	0	100
	0,25	6	0	100
	0,10	6	3	50
[D-Cpa^6]-GnRH(1-9)-EA	1,0	4	0	100
	0,25	6	0	100
	0,10	6	6	0

5. táblázat

A GnRH-analógok in vivo LH-felszabadító képessége

Analóg	Relatív aktivitás*
[D-Thx^6]-GnRH(1-9)-EA	0,3
[D-Thy^6]-GnRH(1-9)-EA	14,2
[D-Cpa^6]-GnRH(1-9)-EA	15,3
[D-Phe^6]-GnRH(1-9)-EA	12,4
GnRH	1,0

*A 2. ábra alapján számított integrált LH-értékek hányadosai.

egyenes összefüggés; valószínűleg egyéb tényezők (mint pl. az oldallánc térkitöltése, polarizálható csoportok jelenléte stb.) is befolyásolhatják a hormon-receptor kapcsolatot.

ÖSSZEFOGLALÁS

Új, a 6-os pozícióban D-tiroxint, D-tironint és 4-klór-D-fenilalanint tartalmazó GnRH-analógokat szintetizáltunk klasszikus peptidkémiai módszerekkel. Az analógok LH-felszabadító hatását patkány hipofízis sejtkultúrán és hím egereken teszteltük. Ezekben a tesztekben a D-Cpa^6 szubsztituált származékok bizonyultak a leghatásosabbnak: kb. 15—16-szor voltak aktívabbak a natív GnRH-nál. Az analógok ovulációgátló hatását nőstény patkányokon teszteltük: 250 ng-os dózisban mindegyik analóg teljesen blokkolta az állatok ciklusát. A mérések alapján megállapítható, hogy analógjaink nagy része szuperaktív hatású, azonban nem találtunk egyértelmű összefüggést a 6-os helyzetű aminosav oldalláncának lipofilitása és a biológiai aktivitása között.

SUMMARY

New agonistic analogues of GnRH containing D-thyroxine, D-thyronine and 4-chloro-D-phenylalanine in position 6 and their Pro^9-ethylamide derivatives have been synthesized by the solution phase methodology. The analogues were tested for their LH-releasing activity on rat anterior pituitary cell culture and in male mice. The D-Cpa^6 analogues have been found to be the most potent ones being 15—16 times more potent than GnRH. The analogues were investigated for their ovulation suppression potency and they showed full activity at a dose of 250 ng. No direct correlation has been found between the biological activity of the analogues and their relative lipophilicity.

IRODALOM

1. Vilchez-Martinez, J. A., Coy, D. H., Arimura, A., Coy, E. J., Hiratsu, Y., Schally, A. V.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 59, 1226 (1974).
2. Monahan, M. W., Amoss, M. S., Anderson, H. A., Vale, W.: Biochemistry 12, 4616 (1973).
3. Vickery, B. H., Nestor, Jr., J. J., Hafez, E. S. E.: (Editors): LHRH and its analogs. Contraceptive and therapeutic applications. MTP Press Limited, Boston, 1984. p. 3.
4. Coy, D. H., Vilchez-Martinez, J. A., Coy, E. J., Schally, A. V.: J. Med. Chem. 19, 423 (1976).
5. Fujino, M., Kabayashi, S., Obayashi, M., Shinagawa, S., Fukuda, T., Kitada, C., Nakayama, R., Yamazaki, T., White, W. F., Rippel, R. H.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 49, 863 (1972).
6. Széll A., Molnár P., Horváth M., Szujó I., Seprődi J., Teplán I.: Magyar Állatorvosok Lapja, 38, 533 (1983).
7. Vickery, B. H., Nestor Jr., J. J., Hafez, E. S. E.: (Editors): LHRH and its analogues. Contraceptive and Therapeutic applications. MTP Press Limited, Boston, 1984. p. 91.

8. Schally, A. V., Schally, A. M. C., Redding, T. W.: Proceedings of the society for experimental biology and medicine 175, 259 (1984).

9. Rivier, J., Rivier, C., Perrin, M., Porter, J., Vale, W.: Peptides 1980. Proceedings of the 16th European Peptide Symposium. Editor: Brunfeldt, Scriptor Publisher, Copenhagen, 1981, p. 566.

10. Nádasdi, L., Medzihradszky, K.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 99, 451 (1981).

11. Nestor, J., Horner, B. L., Ho, T. L., Jones, G. H., McRae, G. I., Vickery, B. H.: J. Med. Chem. 27, 320 (1984).

12. Nestor, J., Ho, T. L., Simpson, R. A., Horner, B. L., Jones, G. H., McRae, G. I., Vickery, B. H.: J. Med. Chem. 25, 795 (1982).

13. Yanaihara, N., Yanaihara, Ch., Sakagami, M., Tsuji, K., Hashimoto, T.: J. Med. Chem. 16, 373 (1973).

14. Nikolics, K., Seprődi, J., Teplán, I., Spona, J.: Endocrinologica Experimentalis 18, 109 (1984).

15. Kovács, M., Mező, I., Flerkó, B., Teplán, I., Nikolics, K.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 118, 351 (1984).

16. Beamer, W. G., Murr, Geschwind, I. I.: Endocrinology 90, 823 (1972).

GnRH LEBOMLÁSÁNAK VIZSGÁLATA HIPOTALAMUSZ SEJTKULTÚRÁBAN NAGYNYOMÁSÚ FOLYADÉK KROMATOGRÁFIA (HPLC) SEGÍTSÉGÉVEL*

KÉRI GYÖRGY, SZŐKE BALÁZS, HORVÁTH ANIKÓ, NIKOLICS KÁROLY, TEPLÁN ISTVÁN

(SOTE I. sz. Kémiai-Biokémiai Intézet, Budapest)

GYÉVAI ANGÉLA

(Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett: 1985. április 30-án

A gonadotropin releasing hormon (GnRH) központi szerepet játszik a nemi működés szabályozásában, mivel egyrészt közvetlenül stimulálja a luteinizáló hormon (LH) és a follikulusz stimuláló hormon (FSH) felszabadulását a hipofízisből, másrészt a nemi működés igen bonyolult szabályozási rendszerének különböző faktorai és feedback hatásai is legnagyobb részben a GnRH felszabadulását, ill. a GnRH hatását befolyásolják a hipotalamusz, ill. a hipofízis szintje.

Jelenlegi ismereteink szerint a GnRH bioszintézise elsősorban a hipotalamuszra lokalizálódik. Habár GnRH-t tartalmazó idegrostokat kimutattak más agyterületeken is, az immunhisztokémiai módszerekkel, ill. radio-immunoassay-vel kimutatható GnRH mennyiségének zöme a hipotalamuszban lokalizálható. Itt közel két nagyságrenddel több GnRH található, mint más agyterületeken. A nemi működés bonyolult szabályozási rendszerében a feltételezések szerint igen fontos szerepet játszik a GnRH-nak a hipotalamusz, ill. a hipofízis szintjén történő lebontása, mely révén ennek az igen fontos neuropeptidnek az idegsejtekben tárolt mennyisége, felszabadulása és hatása is szabályozható.[1, 2, 3, 4]

A hipotalamuszban szintetizálódott GnRH amellett, hogy a hipofízisben stimulálja a luteinizáló hormon (LH) és a follikulusz stimuláló hormon (FSH) felszabadulását — és ezáltal a nemi működés bonyolult humorális rendszerének

*A Peptidkémiai Munkabizottság 1984. december 3—4-i ülésén elhangzott előadás.

karmestereként funkcionál —, igen fontos közvetlen idegrendszeri hatással is rendelkezik. Számos szerző kimutatta, hogy a GnRH a hipotalamuszon kifejtett közvetlen hatás révén fokozza a szexuális tevékenységet, és feltételezik, hogy ez a hatás a GnRH-nak ezeken az agyterületeken kifejtett neuromodulátor, ill. neurotranszmitter hatásával magyarázható.[5, 6, 7] A GnRH amellett, hogy az idegvégződésekben felhalmozódik és így szinaptikus kapcsolat révén hat a szomszédos idegsejtekre, szekretálódik a cerebrospinális folyadékba és a plazmába, és ezek közvetítésével távolabbi agyterületeket is befolyásol.[8] Mindezek alapján a GnRH metabolizmusának tanulmányozása fontos feladatnak bizonyult. Számos szerző kimutatta, hogy a hipotalamusz oldható és partikuláris frakcióiban jelen levő peptidázok gyorsan lebontják a GnRH-t.[2, 9, 10] A GnRH bontó enzimek aktivitásának változása a kísérleti állatok ciklusának függvényében, ill. kasztráció és szteroid injekciók hatására azt mutatta, hogy a GnRH bontó enzimek fontos szerepet játszanak a GnRH szint és ezen keresztül a nemi működés szabályozásában. Ugyanakkor az in vitro inkubált hipotalamuszból felszabadult peptidázok GnRH bontó aktivitása arra mutatott, hogy a hipotalamuszban az extracelluláris GnRH szint szabályozása is történhet a GnRH degradációja révén.[11, 12, 13]

Az irodalomban igen nagyszámú adat található arra vonatkozóan, hogy hipotalamusz, illetve hipofízis homogenizátumok lebontják a GnRH-t. Korábbi vizsgálataink során kimutattuk, hogy kultúrában tartott intakt hipofízis sejtek nem bontják le a GnRH-t[14, 15] és most azokról a vizsgálatainkról számolunk be, amelyekben a GnRH metabolizmusát tanulmányoztuk funkcionálisan aktív, fötális hipotalamikus sejtkultúrán.

ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

A szintetikus GnRH-t, valamint a lehetséges bomlástermékek azonosításához szükséges GnRH fragmenseket a korábbi, hipofízisen végzett vizsgálatainkhoz[14] állítottuk elő, Beckman-990 típusú automatikus peptidszintetizátorral.

Triciummal jelzett GnRH tisztítása és karakterizálása

Az 1,85 TBq/mmol (50 Ci/mmol) fajlagos aktivitású $[^3H_2\text{-Pro}^9]$-GnRH-t 3,4-dehidroprolint tartalmazó szintetikus GnRH katalitikus triciálásával készítettük a korábban közölt módszer szerint.[6]

Az elkészítése után 14 hónapig tárolt készítményben az ép [^{3}H]-GnRH az összaktivitásnak csak mintegy 20 %-a volt. Tisztítását 0,39 cm x 30 cm-es fordított fázisú szilikagél oszlopon (Waters, μBondapak C18, 10 μm) MeOH-0,01 M NH_4CH_3COO-puffer (pH 3,5) gradienssel végeztük (1. ábra).

A GnRH-nak a kromatográfiás rendszerben mutatott retenciós idejét jelzetlen hormon injektálásával és UV detektor segítségével állapítottuk meg. Az oszlopot ezután nagy MeOH tartalmú eluenssel mostuk, hogy az igen kis mennyiségű radioaktív GnRH ne hígúljon a töltetre irreverzíbilisen felkötött "hideg" hormon által. Egyszeri injektálás során 100 μl [^{3}H]-GnRH törzsoldatot (kb. 2 μg peptid, 2×10^8 dpm) vittünk fel az oszlopra és a GnRH csúcsnak megfelelő frakciót gyűjtöttünk szilikonozott edénybe. Az elválasztást többször megismételtük, majd az egyesített frakciók tisztaságát újrakromatografálással, ellenőriztük. A tisztított [^{3}H]-GnRH több különböző kromatográfiás rendszerben egységesnek bizonyult, a radioaktivitás csúcs a GnRH-nak megfelelő retenciós idővel jelent meg. Az 50 % MeOH—50 % 0,01 M NH_4CH_3COO (pH 3,5) radioaktív koncentrációja 10^8 dpm/ml (10^{-6}M [^{3}H]-GnRH) volt. Ezt az oldatot —18 °C-on tároltuk, és az egyes lebomlási kísérletek előtt tisztaságát átfolyó küvettás radioaktivitás detektor segítségével HPLC-készüléken ellenőriztük. A fenti körülmények között a [^{3}H]-GnRH autoradiolízise 8 hónap tárolás után sem volt kimutatható. A degradációs vizsgálatokhoz a [^{3}H]-GnRH oldatból a metanolt a következőképpen távolítottuk el: 1 ml 10^{-6} M-os törzsoldatot szilikonozott lombikban desztillált vízzel 10 ml-re hígítottunk, majd 5 ml-re bepároltuk ($t < 35$ °C). Ezt az eljárást még egyszer megismételtük, majd inkubáló tápfolyadékkal hígítottuk 10^{-7}-10^{-9} M koncentrációra. Az így nyert oldat HPLC szerint az összaktivitásnak kb. 95 %-át a GnRH csúcsban tartalmazta.

Embrionális patkány hipotalamusz sejtkultúra enzimes kezeléssel diszpergált sejtekből

16 db 17—18 napos terhes patkány összesen kb. 150 magzatának agyából kimetszettük a mediobazális hipotalamuszokat és antibiotikumos mosás után a szövetet összevagdaltuk. Az enzimatikus emésztést 24 mg kollagenázt és 1,2 mg DN-ázt tartalmazó 12 ml Ca^{2+}, Mg^{2+}-mentes Tyrode puffer oldatban végeztük 3 x 15 percig 37 °C-on. Az egyes emésztések között a már szabaddá vált sejteket tartalmazó felülúszót leöntöttük, a sejteket lecentrifugáltuk (300 g, 10 perc), az enzim oldatot a hipotalamusz darabokra visszaöntöttük. A le-

centrifugált sejteket tápfolyadékkal mostuk, ami 3 rész "Medium-199" (OKI), 1 rész fötális marhaszérum és 1 rész 1,2 %-os glükóz oldatból állt és 1 mE/ml inzulint (porcine, SIGMA) is tartalmazott. A mosási lépés a sejtek felszuszpendálásából, 300 g-vel, 10 percig tartó centrifugálásból, a felülúszó elöntéséből és új tápfolyadék hozzáadásából állt. Újabb emésztés után a szabaddá vált sejteket tartalmazó felülúszót a korábban nyert sejtehez öntöttük, lecentrifugáltuk és mostuk. Az utolsó mosás után 40 ml tápfolyadékban felvett sejteket ($6-8 \times 10^5$ sejt/ml) 2 ml-enként 18 db 3 cm átmérőjű műanyag Petri-csészébe osztottuk szét. A CO_2-inkubátorban tartott (5 % CO_2, 37 ^oC) tevényszetekben a második naptól kezdve a tápfolyadékot 24 óránként kicseréltük. A lebomlási kísérletet az indítástól számított 10. napon végeztük.

Lebomlási kísérletek

A kísérletekhez 10 napos embrionális hipotalamusz sejtkultúrát, Whittaker módszerével előállított szinaptószóma preparátumot,[17] illetve hipotalamusz homogenizátumot használtunk. Az inkubációhoz "médium-199" tápfolyadékot használtunk. A sejtkultúrák esetében a sejtekről a kísérletet közvetlenül megelőzően a 2 ml-nyi 20 % FCS-ot tartalmazó tápfolyadékot eltávolítottuk és egyszeri mosás után 1,8 ml szérummentes tápfolyadékot (4 rész "médium-199", 1 rész 1,2 % glükóz oldat, 1 m/ml inzulin) pipettáztunk a sejtekhez. Ezután 200 μl megfelelő koncentrációjú (tápfolyadékkal hígított) [^{3}H-Pro^9]-GnRH-t adtunk a kultúrákhoz, és 24 órán keresztül 5 % CO_2-t tartalmazó atmoszférában 37 ^oC-on inkubáltuk. Azonos körülmények között, sejteket nem tartalmazó szövet nélküli kontrollokat is készítettünk. A különböző időpontokban leszívott 1-1 ml tápfolyadékban a GnRH mennyiségét HPLC-vel határoztuk meg.

A lebomlási kísérletek mintáinak feldolgozása

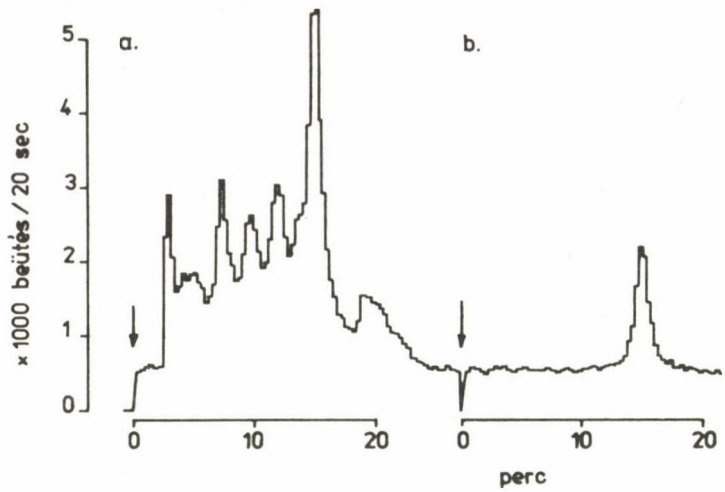
A szövetkészítményekkel különböző ideig inkubált [^{3}H]-GnRH-t tartalmazó mintákat közvetlenül HPLC-készülékbe vittük, kivéve a homogenizátummal végzett kísérletnél, amikor az oldatból a fehérjét előbb kicsaptuk és lecentrifugáltuk. Az oszlopra juttatott minták olyan gradiens rendszerrel eluáltuk, amelyben az ép hormon elvált a radioaktív jelzést tartalmazó bomlástermékeitől. Ez lehetővé tette az intakt [^{3}H]-GnRH mennyiségének szcintillációs számlálással való meghatározását, és így az inkubálás hatására bekövetkezett lebomlás követését. A 10^{-8} M-os [^{3}H]-GnRH-val végzett inkubálások

esetén az oszlopra injektált 100 µl minta elegendő radioaktivitást tartalmazott ahhoz, hogy a hormont, ill. a bomlástermékeit az átfolyóküvettás radioaktivitás detektorral észlelhessük.

A 10^{-9} M-os [^{3}H]-GnRH-val végzett kísérleteinkben a minták aktivitása a HPLC elválasztás után kisebb volt, mint a radioaktivitás detektor érzékenysége. Ezért ezekben az esetekben az oszlopról elfolyó eluensből frakciókat gyűjtöttünk, ezeket infralámpa alatt bepároltuk, 0,5 ml 1 M ecetsavban feloldottuk és 8 ml "NE 260" szintillátor [Nuclear Enterprises] hozzáadása után folyadék szintillációs számlálóban 2 percig mértük. Az áttörési idő előtt begyűjtött frakció aktivitását (háttér) levontuk a GnRH-nak megfelelő retenciós idejű frakció beütésszámából és ezt az injektált összaktivitás százalékában fejeztük ki. Az így kapott értékeket az azonos ideig szövet nélkül inkubált kontrollnál kapott értékkel összevetve állapítottuk meg a lebomlás mértékét.

Nagyteljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC)

Waters gyártmányú analitikai HPLC berendezésünk M 720 jelzésű mikroprocesszorból, M 6000 A és M 45 jelzésű pumpákból, M U 6 K jelzésű injektorból és egy M 450 jelzésű ultraibolya-látható spektrofotométerből állt. A detektor jelét, és a nyomást vagy az eluens összetételének változását egy "Servogor 220" kétcsatormás rekorder (BBC-Goerz) rögzítette. Radioaktív minták detektálására a Nuclear Enterprises cég Isoflo típusú átfolyó küvettás radioaktivitás detektora állt rendelkezésünkre a hozzá tartozó — szcintillátort adagoló — SM 200 jelzésű pumpával (FMI), egy kiírókészülékkel (DPP-Q7, Datel Systems Inc.) és egy "Omniscribe" kétcsatornás rekorderrel (Houston Instr.). A peptidek kromatografálását a Waters és a Shandon cégektől vásárolt fordított fázisú, C-18 oszlopokon végeztük. Az eluensek készítésére az acotonitrilt (Reanal a. t.) cc. H_2SO_4-ról ledesztilláltuk, a metanolt (Reanal. a. lt) további tisztítás nélkül használtuk. Az eluensek vizes komponenseinek pufferolására használt vegyszerek közül a 85 %-os ortofoszforsav (Finomvegyszergyár Szövetkezet), a jégecet (Erdőkémia), a kb. 25 %-os NH_3oldat (Biogal) és $NaH_2PO_4 \times 2H_2O$ (Reanal) a. lt., a trietil-amin (Fluka) p.a. minőségű volt. A trifluor-ecetsavat (99,4 %, cs jelzésű) a Szovjetunióból szereztük be. Az oldatokat üvegben kétszer desztillált vízzel készítettük. Az eluenseket felhasználás előtt ultrahangos vízfürdőben vízsugár szivattyúval létesített vákuumban levegőtlenítettük. Gradiens elúció esetén az elegyedési hő okozta buborékképződés csökkentése céljából az egyes pumpák nem a tisz-



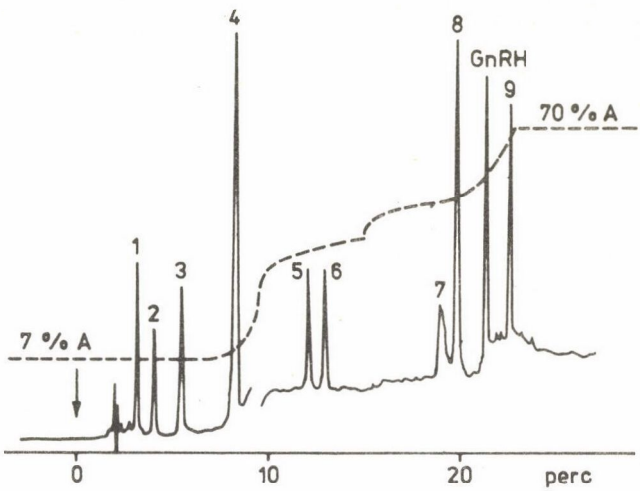
1. ábra. [^{3}H-Pro^{9}]-GnRH tisztítása nagynyomású folyadékkromatográfiával a) tisztítás előtt; b) a GnRH-nak megfelelő retenciós idejű, begyűjtött frakció kromatogramja.
A tisztítást 30 x 0,39 cm-es "μ Bondapak C-18" Waters 10 μm oszlopon 25-50 % MeOH-0,01 M NH_4 CH_3COO (pH 3,5) gradienssel végeztük

ta szerves, ill. szervetlen komponenst továbbították, hanem bizonyos mértékig előre összekevert oldatokat. (Tehát például A pumpa: 90 % MeOH—10 % puffer-, B pumpa: 10 % MeOH—90 % puffer-elegyet.) Az oldatösszetétel változása — gradiens alakja — az esetek többségében olyan volt, hogy az utolsó, számunkra jelentős csúcs után még egy mosási szakasz következett nagy szerves oldószertartalmú oldattal, hogy az oszlopról igen lassan eluálódó anyagok a következő elválasztást ne szennyezhessék. A HPLC radioaktivitás detektorhoz a New England Nuclear cég "Aquasol" vagy a Nuclear Enterprises cég "NE 262" folyékony szcintillátorát használtuk.

Eredmények

A ^{3}H-Pro-GnRH-t az autoradiolízis következtében keletkezett bomlástermékektől és egyéb szennyezésektől HPLC segítségével fordított fázisú (C-18) oszlopon gradiens elúcióval megtisztítottuk. A tisztítás körülményeit mutatja az 1. ábra. Az ilyen módon nyert 10^{-6}M ^{3}H-GnRH-t tartalmazó kb. 50 %-os metanolos törzsoldatban, —18 ^{o}C-on való tárolás mellett, 8 hónap elteltével sem bomlott a jelzett hormon kimutatható mértékben.

1 : GnRH 8 - 10
2 : GnRH 9 - 10
3 : GnRH 7 - 10
4 : GnRH 6 - 10
5 : GnRH 5 - 10
6 : GnRH 4 - 10
7 : GnRH 2 - 10
8 : GnRH 3 - 10
9 : GnRH 1 - 9

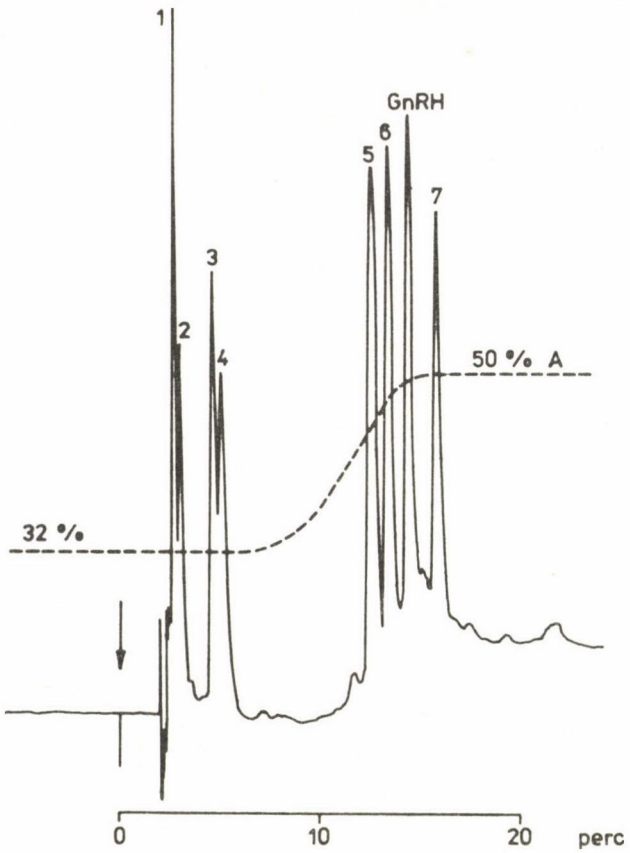


2. ábra. A GnRH és feltételezett bomlástermékeinek elválasztása HPLC-vel. Az elválasztást "Shandon ODS-Hypersil", 25 x 0,5 cm-es (5μm) oszlopon végeztük. Eluens: A: 70 % MeOH—30 % 0,25 N TEAP (pH 2,26); B: 0,25 N TEAP (pH 2,26).
Gradiens elúció, oldószerösszetétel változása a szaggatott vonal szerint, detektálás: 215 nm, 0,2 AUFs 10 percig, 280 nm 0,1 AUFs 10 perc után

Patkányból származó embrionális hipotalamikus sejteket több mint két hétig tartottunk kultúrában. A sejtek ezen idő alatt a biokémiai és morfológiai vizsgálatok tanúsága szerint funkcionálisan aktívak voltak és GnRH-t szekretáltak. A GnRH szekréció a radioimmunoassay vizsgálatok tanúsága szerint a kultúra 6. napján kezdődött, és a felszabadult GnRH mennyisége az ezt követő napokban nem változott jelentős mértékben (200 pg/10^6 sejt/24 óra). A kísérleteket a kultúra 10. napján végeztük, mert a sejtek morfológiai képe és a metabolikus enzimek aktivitása a 8—9. napon érte el az optimumot. Ez idő tájt a sejtek GnRH-felszabadító képessége neurotranszmitterek kis mennyiségével (noradrenalin, ill. dopamin, 10^{-7}M) az alapszekréció többszörösére volt stimulálható. Nagy koncentrációjú K^+ ionnal, (59 mM) ugyancsak fokozni lehetett a GnRH felszabadulást ezekben a sejtekben.

A lehetséges bomlástermékek elválasztására kidolgoztunk egy HPLC elúciós rendszert, melynek profilját és a szeparáció eredményességét mutatja a 2. ábra.

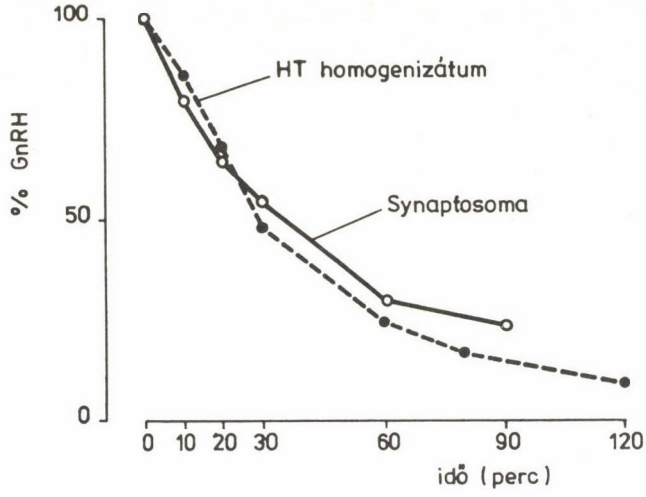
A 3. ábra egy olyan HPLC rendszert mutat, amely a lebomlás követését viszonylag gyors analízissel teszi lehetővé, de nem használható a bomlás-



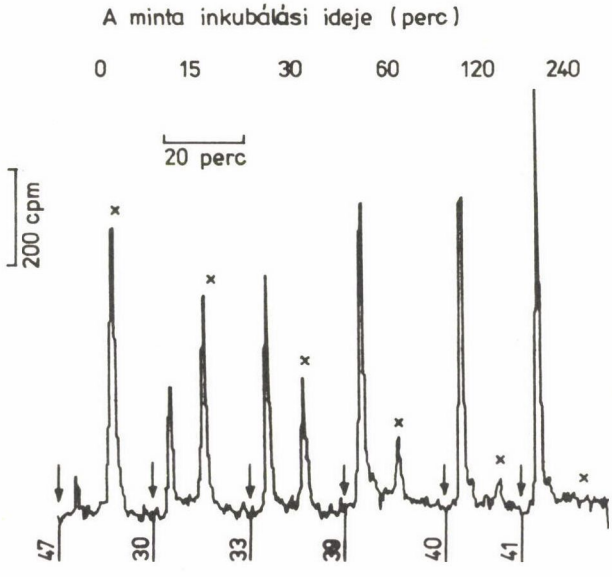
3. ábra. A GnRH elválása lehetséges bomlástermékeitől a kísérletek mintáinak feldolgozására használt HPLC-rendszerben.
Oszlop: Shandon 25 x 0,5 cm, töltet: ODS-Hypersil (5 μm), áramlási seb.: 1,5 ml/perc; eluens: A: 90 % MeOH-10%, 0,1 M NaH_2PO_4 (pH 2,0); B: 10% MeOH-90% 0,1 N NaH_2PO_4 (pH 2,0)

termékek azonosítására, mivel a rövidebb GnRH fragmensek ilyen körülmények között nem válnak el egymástól. A továbbiakban a hormon lebomlásának követésére elegendőnek bizonyult ez az egyszerűbb, de gyorsabb elúciós rendszer.

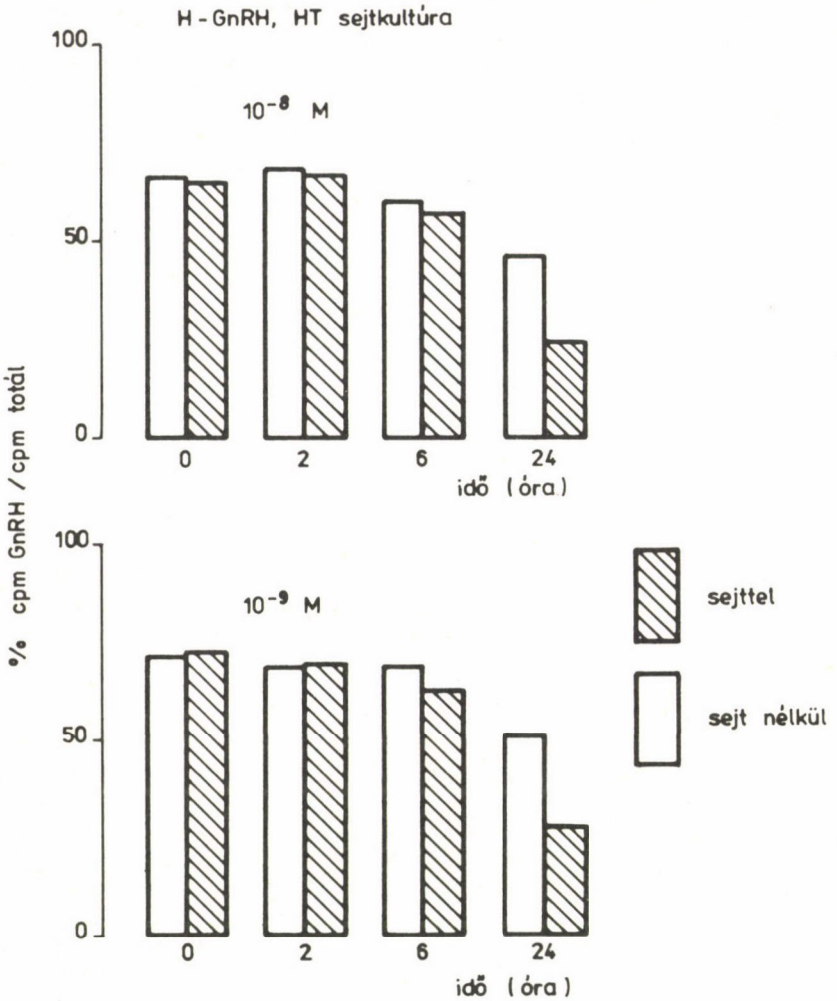
Lebomlási vizsgálatainkat elsősorban hipotalamusz sejtkultúrán végeztük, mivel a lebomlást az élettani körülményeket lehető legjobban modellező in vitro rendszerben, intakt sejtekkel kívántuk vizsgálni. Az összehasonlítás kedvéért azonban először reprodukálni akartuk az irodalomból ismert eredményeket hipotalamusz szinaptoszóma, ill. hipotalamusz homogenizátum felhasználásával. A 4. ábra 10^{-8} M [^{3}H]-GnRH lebomlását mutatja patkány hipotala-



4. ábra. 10^{-8} M [^{3}H]-GnRH lebomlása patkány hipotalamusz homogenizátumban, ill. szinaptoszóma preparátummal történt inkubálás során, HPLC-analízis alapján. Az eredményeket a kontroll százalékában fejeztük ki



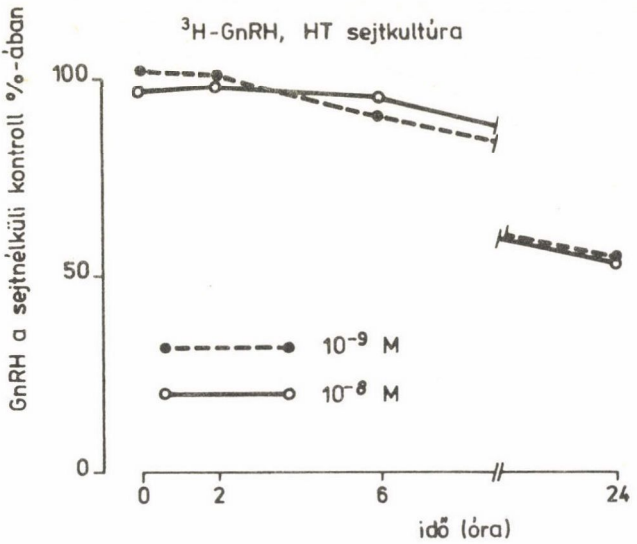
5. ábra. Tipikus radiokromatogramok 10^{-8} M-os-08 [^{3}H]-GnRH-oldatnak patkány hipotalamusz homogenizátummal történt inkubálása után
(x = [^{3}H]-GnRH; ↓ = minta injektálás)



6. ábra. 10^{-8} M $[^3H]$-GnRH lebomlása kollagenázos emésztéssel készült embrionális patkány hipotalamusz sejtkultúrában, HPLC-vel detektálva

musz homogenizátummal, illetve szinaptoszóma preparátummal történő inkubálás során. A bomlás mértékét HPLC-vel követtük. Egy tipikus radiokromatogram képét mutatja az 5. ábra. Az ábrákból látható, hogy a hipotalamusz homogenizátum 2 óra alatt gyakorlatilag teljes mértékben lebontja a GnRH-t, a szinaptoszóma preparátum ugyancsak jelentős mértékben és hasonló kinetikával bontja a hormont.

A továbbiakban embrionális hipotalamusz sejtkultúrán vizsgáltuk a GnRH lebomlását. A 6. ábra a GnRH szint változását mutatja 10^{-9}, ill. 10^{-8} M



7. ábra. 10^{-9} és 10^{-8} M [^{3}H]-GnRH lebomlása mechanikusan diszpergált embrionális hipotalamusz sejtkultúrában, HPLC-vel detektálva

[^{3}H]-GnRH, a sejtkultúra tápfolyadékából különböző időpontokban vett minták HPLC-analízise alapján. Amint az az ábrából leolvasható, az intakt hipotalamikus sejtek az inkubáció első 6 órájában egyáltalán nem bontják a GnRH-t. 24 órás inkubáció után kb. 50 %-os bomlást tapasztaltunk. A degradáció mértéke, ill. kinetikája nem változott a GnRH koncentrációjának növelésével.

Mivel fölmerült annak lehetősége, hogy a sejtek enzimes diszpergálása közben a sejtmembránhoz kötött peptidázok esetleg megsérülnek, megvizsgáltuk a GnRH lebomlását a sejtek mechanikus diszpergálásával előállított tenyészetben is. Ezek a sejtek az enzimesen diszpergált sejtekhez teljesen hasonló módon viselkedtek, bár a sejthozam jóval kisebb volt. A 7. ábra mutatja a GnRH-lebomlás mértékét mechanikusan diszpergált sejtkultúrában. Mint látható, az inkubálás első 4 órájában a GnRH-szint egyáltalán nem változik, 24 óra után kb. 40 % bomlást tapasztaltunk.

ÉRTÉKELÉS

Mindazok a korábbi vizsgálatok, amelyek a GnRH degradációjáról számolnak be a hipotalamuszban, hipotalamusz homogenizátumot, szinaptoszóma pre-

parátumot, ill. inkubált hipotalamusz fragmenseket használtak. Mi ezért megvizsgáltuk a GnRH lebomlását funkcionálisan aktív, kizárólag intakt sejteket tartalmazó embrionális hipotalamusz sejtkultúrán. Az extracelluláris hormon sorsának nyomon követésére olyan nagynyomású folyadékkromatográfiás rendszert használtunk, mely lehetőséget biztosított valamennyi esetleges bomlástermék azonosításához. Ezekhez a kísérletekhez tríciummal specifikusan jelzett $^{3}H\text{-}Pro^{9}$-GnRH-t használtunk, amely sturkturálisan teljesen azonos volt a natív hormonnal. Saját kísérleteinknek az irodalmi adatokkal való összehasonlítása végett kísérleteket végeztünk hipotalamusz homogenizátummal és szinaptoszóma preparátumokkal is.

Vizsgálataink során azt találtuk, hogy a hipotalamusz homogenizátum, ill. a szinaptoszóma preparátum az irodalmi adatoknak megfelelően gyorsan lebontja a GnRH-t, ugyanakkor az intakt, kultúrában tartott hipotalamikus sejtek az inkubáció első 6 órájában egyáltalán nem bontják a GnRH-t, 24 órás inkubáció után 50 %-os bomlás tapasztalható, ami véleményünk szerint nem tekinthető az extracelluláris GnRH szint fiziológiás regulációjának. A lebomlás mértékét és kinetikáját függetlennek találtuk a GnRH koncentrációjától, ill. a sejtpreparálás módszerétől.

Eredményeink azt mutatják, hogy az intakt hipotalamusz sejtek nem bontják az extracelluláris GnRH-t, ill. hogy az egyszer már szekretálódott GnRH nem bomlik le a hipotalamuszban, ugyanakkor természetesen nem zárhatjuk ki annak lehetőségét, hogy intracelluláris proteázok nem rendelkezhetnek regulatív funkcióval még a GnRH szekréciót megelőző fázisban.

Ezek az adatok — egyben — arra is felhívják a figyelmet, hogy a GnRH lebomlás tanulmányozása során a különböző szövetpreparátumok alkalmazásával kapott eredményeket óvatosan kell kezelni, mivel a szövetpreparálás közben különböző lizoszomális enzimek és aspecifikus proteázok is felszabadulnak, amik szennyezhetik a preparátumot. Korábbi vizsgálataink során már kimutattuk, hogy az intakt és kultúrában tartott hipofízis sejtek nem bontják le az extracelluláris GnRH-t,[14, 15] és most hasonló következtetésekre jutottunk intakt és kultúrában tartott hipotalamusz sejtek esetében is.

ÖSSZEFOGLALÁS

Nagynyomású folyadékkromatográfia (HPLC) segítségével vizsgáltuk a GnRH lebomlását hipotalamusz homogenizátumban, szinaptoszóma preparátumban és embrionális hipotalamusz sejtkultúrában. A lebomlási vizsgálatokhoz tríciummal specifikusan jelzett GnRH-t használtunk, és a mintákat fordított fázisú oszlopon, gradiens elúcióval analizáltuk. Az alkalmazott kromatográfiás rendszer alkalmasnak bizonyult a GnRH valamennyi lehetséges bomlástermékének elválasztására. Vizsgálataink során kimutattuk, hogy a hipotalamusz homogenizátum, ill. a szinaptoszóma preparátum az irodalmi adatoknak megfelelően gyorsan elbontja a GnRH-t, ugyanakkor az intakt kultúrában tartott hipotalamusz sejtek az inkubáció első 6 órájában egyáltalán nem bontják a GnRH-t, 24 óra után 50 %-os lebomlást találtunk, ez azonban véleményünk szerint nem tekinthető fiziológiás jelentőségűnek.

SUMMARY

The degradation of GnRH was investigated by HPLC in a hypothalamic homogenate, synaptosomal preparation and in fetal hypothalamic cell culture. The fate of the hormone was followed by reverse phase HPLC with gradient elution, using specifically tritium-labelled GnRH. In this system we were able to separate all the possible degradation products of the hormone. We demonstrated that the hypothalamic homogenate and the synaptosomal preparation quickly degraded GnRH while the cultured fetal hypothalamic cells did not degrade GnRH et all during the first six hours of incubation. After 24 hours of incubation 50 % degradation occurred what we do not consider as a physiological mechanism for GnRH degradation.

IRODALOM

1. Advis, J. P., Krause, J. E., McKelvy, J. F.: Endocrinology 110, 1238 (1982).
2. McDermott, J. R., Smith, A. J., Biggins, J. A., Edwardson, J. A., Griffiths, E. C.: Regulatory Peptides 3, 257 (1982).
3. Clayton, R. N., Shakespear, R. A., Duncan, J. A., Marshall, J. C.: Endocrinology 104, 1484 (1979).
4. Elkabes, S., Fridkin, M., Koch, Y.: Biochem. Biophys. Res. Comm. 103, 240 (1981).
5. Moss, R. L., Foreman, M. M.: Neuroendocrinology 201, 176 (1976).
6. Sakuma, Y., Pfaff, D. W.: Nature 283, 566 (1980).
7. Moss, R. L., McCann, S. M. V.: Science 181, 177 (1973).
8. Witkin, J. W., Paden, C. M., Silverman, A. J.: Neuroendocrinology 35, 429 (1982).
9. Griffiths, E. L., Hooper, K. C., Jeffcoate, S. L., Holland, D. T.: Acta Endocrinol. 77, 435 (1974).

10. Nikolics, K., Kéri, Gy., Szőke, B., Horváth, A., Teplán, I.: in: Hormonally Active Brain Peptides (McKerns and Pantic, eds) Plenum Publishing Corporation, 1982, p. 427.

11. Powers, C. A., Johnson, D. C.: Journal of Neurochemistry 36, 670 (1981).

12. Marcano de Cotte, D., De Menezes, C. L. E., Bennett, G. W., Edwardson, J. A.: Nature 283, 487 (1980).

13. Krause, J. E., McKelvy, J. F.: Methods in Enzymology 103, 539 (1983).

14. Nikolics, K., Szőke, B., Kéri, Gy., Teplán, I.: Biochem. Biophys. Res. Comm. 114, 1028 (1983).

15. Kéri, Gy., Nikolics, K., Teplán, I., Molnár, J.: Mol. and Cell. Endocrinology 30, 109 (1983).

16. Klauschenz, E., Bienert, M., Egler, H., Pleiss, U., Niedrich, H., Nikolics, K.: Peptides 2, 445 (1981).

17. Whittaker, V. P.: in: Handbook of Neurochemisty (Lajtha, A., ed.) Plenum, London, 1969, p. 327.

ÚJABB ALKILEZŐ HATÁSÚ OPIOID PEPTIDEK SZINTÉZISE ÉS RECEPTOROKHOZ VALÓ KÖTŐDÉSÜK VIZSGÁLATA*

HEPP JÓZSEF[1], BENYHE SÁNDOR[2], SZŰCS MÁRIA[2], MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN, az MTA levelező tagja[1]

([1]MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest;
[2]MTA Szegedi Biológiai Központ)

Érkezett: 1985. április 30-án

Az 1975-ben izolált két opioid peptid az ún. metionin-enkefalin (Tyr-Gly-Gly-Phe-Met) és leucin-enkefalin (Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu)[1] viszonylag egyszerű szerkezetüknek és érdekes biológiai tulajdonságaiknak köszönhetően hamar a tudományos érdeklődés középpontjába kerültek. A szerkezet és a morfinszerű hatás összefüggésének kutatása során bebizonyosodott az N-terminálisú tirozin és a 4-es helyzetű fenilalanin jelenlétének és helyzetének fontossága, valamint többek között az is, hogy a 2-es és 5-ös helyzetű aminosavak D-aminosavakra cserélhetők. A struktúra-aktivitás összefüggések megismerése céljából 1980-ig elkészített enkefalin-analógok biológiai tulajdonságairól Morley[2] írt összefoglaló cikket.

Martin és munkatársai[3, 4] már 1976-ban jelezték, hogy az egyes opiát receptorok között különbségek találhatók. Dolgozataikban jellemezték az ún. μ, κ és σ receptorokat. Az enkefalinok egér vas deferensen (MVD) és tengerimalac-ileum hosszanti simaizom (GPI) készítményen történő vizsgálatakor Lord és munkatársai[5] egy újabb receptortípust definiáltak, a δ-receptort. Mindezek az eredmények új irányt szabtak a szintetikus munkának és sorra jelentek meg a közlemények az egyes receptortípusokra szelektív enkefalin-analógok szintéziséről. Az elkészült származékok szelektivitását Goldstein és James[6, 7] vizsgálták behatóbban. Az általuk bevezetett receptor szelektivitási index (RSI) segítségével az opioid ligandok szelektív kötődési profilja egyértelműen megadható.

Mindaddig, amíg a receptor szerkezete nem ismert, csak közvetett módszerek állnak rendelkezésre a receptor jellemzésére. Ezt a szerepet hivatot-

*A Peptidkémiai Munkabizottság 1984. december 3—4-i ülésén elhangzott előadás.

tak betölteni a különböző szelektivitású enkefalin-analógok. Az az igény azonban, hogy a receptort tisztán előállítsuk és elsődleges kémiai szerkezetét meghatározzuk — még ha oly nehéz is — nem vethető el. Ehhez adhatnak nagy segítséget a különböző affinitási jelölők, melyek alkalmazásával viszonylag nagy szelektivitással választhatjuk ki környezetéből a receptort.

ENKEFALIN-KLÓRMETIL-KETONOK

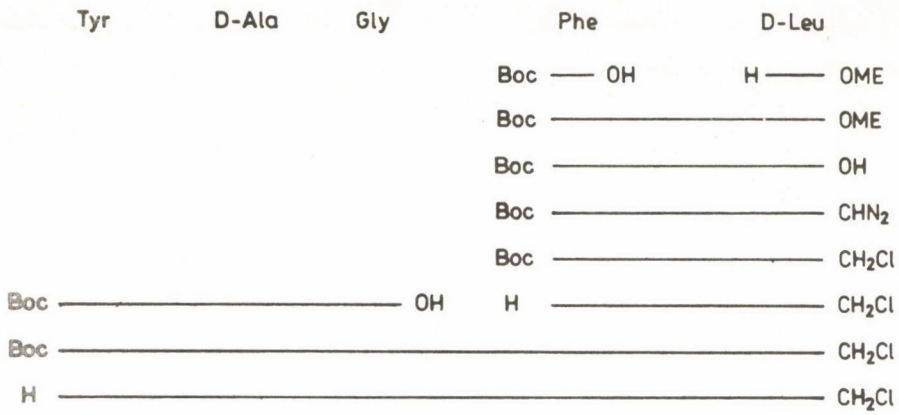
A bevezetőben felvázolt tulajdonságú peptidek kiválasztásakor két lényeges szempontot kellett figyelembe venni. Egyrészt meg kellett tartani a lehető legkisebb mértékű változtatással a receptor kötődéshez szükséges szekvenciát, másrészt olyan reaktív csoportot kellett a molekulán kiépíteni, mely képes létrehozni a peptid-receptor kölcsönhatás létrejöttekor az irreverzíbilis kötődést.

Schoellmann és Shaw[8] proteolitikus enzimek funkciós csoportjainak azonosítására aminosavak klórmetil-keton származékait alkalmazták, s így az egyes enzimeket irreverzibilisen gátolni tudták. A halometil-ketonok alkalmazásának eredményeiről Powers[9] összefoglaló dolgozatában olvashatunk. Feltételezhető volt, hogy az enkefalin-molekulába beépített klórmetil-keton csoport a receptorral is irreverzíbilis reakcióba lép.

Az enkefalin-klórmetil-ketonok szintézisének időszerűségét és szükségességét mi sem bizonyítja jobban, mint hogy munkacsoportunkkal egyidejűleg két kutatócsoport is beszámolt hasonló eredményekről. Pelton és munkatársai[10] szilárd fázison, Barnard és munkatársai[11] az általunk leírttól[12, 13] eltérő, oldatban kivitelezett szintézissel ugyancsak előállították az enkefalin klórmetil-ketonját.

A [D-Ala^2, D-Leu^5]-enkefalin-klórmetil-keton (DADLECK)

A már elkészült enkefalin-klórmetil-keton származékok egyik receptortípussal szemben sem mutattak számottevő szelektivitást (1. táblázat), de megtartották biológiai aktivitásukat és a receptoron koncentrációtól függő irreverzíbilis gátlást okoztak az antagonista naloxon kötődésének vizsgálatakor (2., 3. ábra). A δ-receptorok jellemzésére az irodalomban elterjedten alkalmazzák az enkefalin D-Ala^2, D-Leu^5-analógját (DADLE). Annak reményében, hogy a klórmetil-keton származék megtartja ezt a szelektivitást, szintetizáltuk a [D-Ala^2, D-Leu^5]-enkefalin-klórmetil-ketont (DADLECK).



1. ábra. DADLECK szintézisvázlata

A DADLECK szintézisénél a már jól bevált szintézis utat[13] követtük, azzal a módosítással, hogy a C-terminális Phe-Leu dipeptid N-terminálisát benzil-oxi-karbonil-védőcsoport helyett terc-butil-oxi-karbonil-védőcsoporttal védtük.

Az N-terminális védett tripeptidsav szintézisével több dolgozat is foglalkozik.[13, 14, 15] A C-terminális védett dipeptidésztert diciklohexil-karbodiimid alkalmazásával, 1-hidroxi-benztriazol jelenlétében készítettük el. A védett dipeptidsavat az észter lúgos hidrolízisével nyertük. A diazometil-keton csoportot a védett dipeptidsavból klór-hangyasav-izobutil-észterrel képezett vegyesanhidrid és éteres-diazometán oldat reakciójával alakítottuk ki. Kihasználva a diazometil-ketonok nagy reakcióképességét erős ásványi savakkal szemben, 0 ^{o}C-on, ekvivalens sósavval mintegy megtitrálva szelektíven, a Boc-védőcsoport hasadása nélkül tudtuk kialakítani a klórmetil-keton csoportot. A védőcsoport lehasítása ezt követő acidolízissel történt. A két fragmens összekapcsolásakor vegyesanhidrid módszert, anhidrid-képzőként klór-hangyasav-izobutil-észtert, illetve N-metil-morfolint alkalmaztunk. A szabad [D-Ala^2, D-Leu^5]-enkefalin-klórmetil-ketont a peptapeptid védőcsoportjának savas hasításával kaptuk meg.

Az elkészült új származék IC_{50} értékét az eddig elkészült analógok[12, 13] összehasonlító értékeivel együtt az 1. táblázatban mutatjuk be. A táblázat adataiból a peptidek affinitási sorrendje a következőképpen jellemezhető a δ-specifitásra: DADLE > DALE > Leu^5-enkefalin > DALECK > LECK > DADLECK és a μ-specifitásra vonatkozóan: DALECK > DADLECK ≒ DADLE > LECK > DALE > Leu^5-enkefalin.

1. táblázat

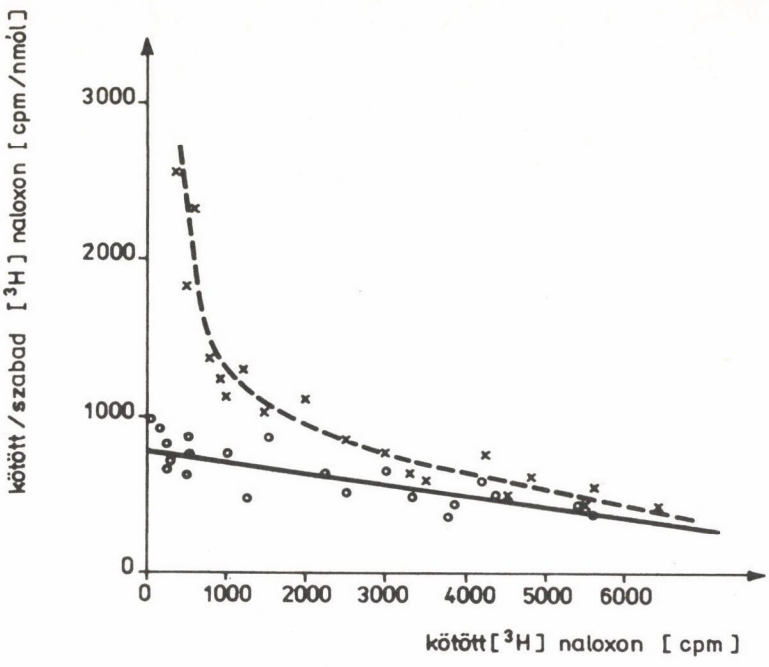
A reverzíbilis és irreverzíbilis ligandok affinitása a különböző receptor típusokhoz*

	IC_{50} (nmól)		
	[^{3}H]-DALE	[^{3}H]-naloxon	[^{3}H]-dihidromorfin
[Leu^5]-enkefalin	6	150	70
DALE	2-3	100	25
DADLE	1-4	90	15
LECK	20-30	60	20
DALECK	15	50	5-10
DADLECK	50-100	60	10-20

*A kötődési vizsgálatok PVG/C patkánytörzs agyából készített membrán preparátumokon történtek. A készítmény 1 pmól/mg fehérje [^{3}H]-naloxon kötőkapacitással és $\mu, \varkappa, \delta$ típusú kötőhelyekkel rendelkezik. A δ receptorok jelölésére [^{3}H]-DALE-t, a μ receptorok jelölésére [^{3}H]-dihidromorfint használtunk. Mindhárom receptortípus jelölésére alkalmas antagonista ligand a [^{3}H]-naloxon. A jelzett anyagok koncentrációja 5 nmól volt. A ligandok affinitását az IC_{50}-nel, a specifikus kötés 50 %-os gátlását okozó ligand koncentrációval jellemezhetjük. Specifikus kötésen a triciált liganddal mért ún. összes kötés és a nagy feleslegben vett jelöletlen ligand jelenlétében mért kötés (radioaktivitás) különbségét értjük.
DALE = [D-Ala^2, Leu^5]-enkefalin, DADLE = [D-Ala^2, D-Leu^5]-enkefalin, LECK = [Leu^5]-enkefalin-klórmetil-keton, DALECK = [D-Ala^2, Leu^5]-enkefalin-klórmetil-keton, DADLECK = [D-Ala^2, D-Leu^5]-enkefalin-klórmetil-keton.

A felállított affinitási sor alapján megállapítható, hogy a klórmetil-keton csoport kialakítása az enkefalin molekulákon rontja a δ-specifitást, az enkefalin-klórmetil-keton analógok affinitása a μ-receptor irányában nő.

A receptor telítési görbe Scatchard-analízisével két különböző affinitású kötőhely azonosítható. Az enkefalin-klórmetil-ketonnal történt előinkubálás után a nagy affinitású ún. μ_1 kötőhely gátlódik, jelleggörbéje eltűnik (2. ábra). Az irreverzibilitás mértéke az irreverzibilitást okozó li-



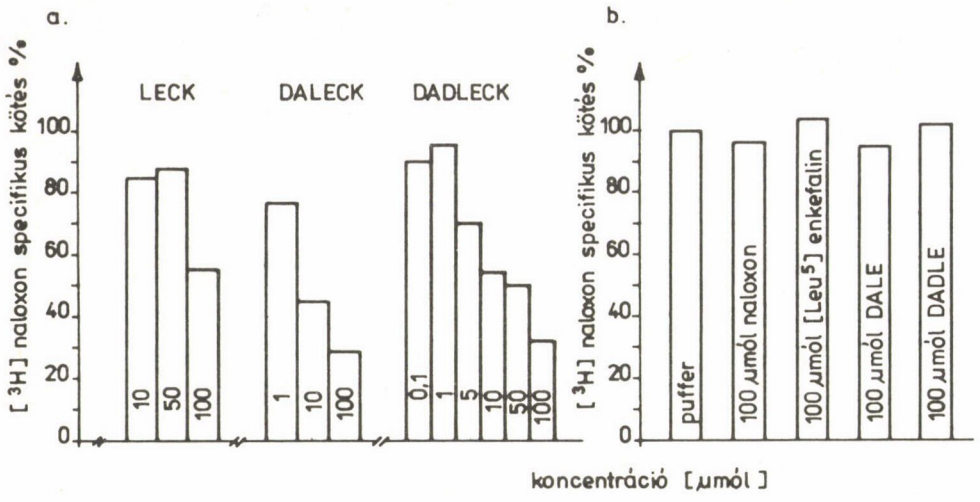
2. ábra. A membrán preparátumon mért telítési görbéből végzett Scatchard-analízis görbéje.
x pufferrel előinkubálva, o enkefalin-klórmetil-ketonnal előinkubálva

gand koncentrációjának függvényében ábrázolt maradék [^{3}H]-naloxon-kötés csökkenéséből jól látható (3. ábra).

AZ ENKEFALIN MELFALÁN SZÁRMAZÉKAI

A melfalán az L-fenilalaninnak alkiláló tulajdonságokkal rendelkező származéka, mely aminosav lévén a peptidekbe könnyen beépíthető.

A különböző pozíciókban melfalánnal helyettesített enkefalin származékok biológiai aktivitása nem csökkent számottevően, s képesek voltak a receptorral irreverzíbilis kapcsolatot létrehozni.[16, 17] Teljesen váratlan volt azonban a tirozin helyén melfalánnal helyettesített származék viszonylag nagy biológiai aktivitása,[18] hiszen minden eddigi példa a tirozin fenolos hidroxiljának fontosságára utalt.[2]



3. ábra.

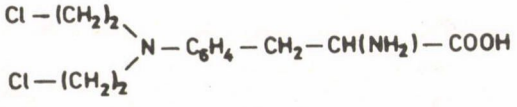
a) Enkefalin-klórmetil-ketonokkal előinkubált patkány agyi membránpreparátum [^{3}H]-naloxon-kötés gátlásának koncentráció függése

b) Irreverzíbilis kötődésre nem képes enkefalin-analógokkal előinkubált patkány agyi membránpreparátum [^{3}H]-naloxon-kötése

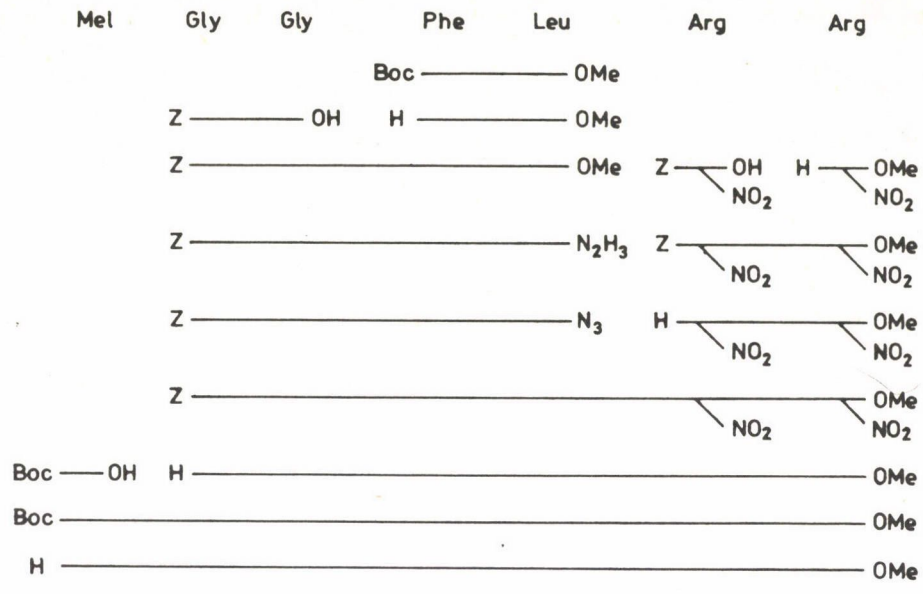
A TIROZIN HELYÉN MELFALÁNT TARTALMAZÓ DINORFIN-(1-7)-METIL-ÉSZTER

Annak eldöntésére, hogy ez a hatás érvényesül-e más enkefalin származékok esetében is, előállítottuk a tirozin helyén melfalánnal helyettesített dinorfin-(1-7)-metil-észtert. Mivel a dinorfin-(1-13) nagy affinitású κ-specifikus ligand, melyben Goldstein és munkatársai[19] vizsgálatai szerint a hetes helyzetű argininnek fontos szerepe lehet a biológiai aktivitás fokozódásában, reméltük, hogy egyúttal egy irreverzíbilis κ-jelölőt is nyerünk a receptor kötődés vizsgálatok számára.

A melfalán tartalmú heptapeptid elkészítésénél a fragmens kondenzáció elvét alkalmaztuk. Az alkilező tulajdonságokkal rendelkező melfalán beépí-



4. ábra. Melfalán (Mel)



5. ábra. [Mel[1]]-dinorfin-(1-7)-OMe szintézisvázlata

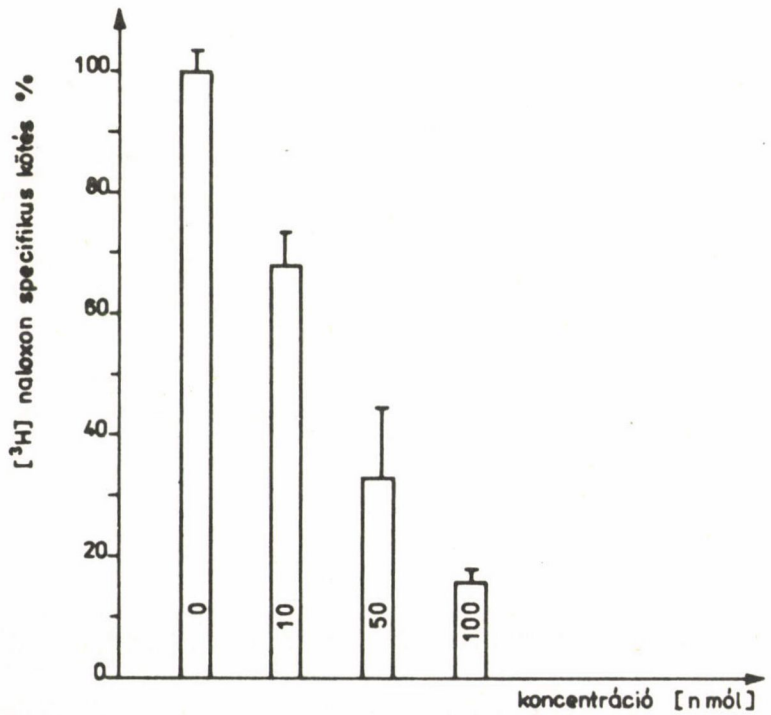
tését utolsó lépésként terveztük meg, hogy a molekula felépítésekor a jelen levő reaktív csoport ne zavarjon.

A C-terminális dipeptid elkészítéséhez irodalmi adatok álltak a rendelkezésünkre.[20] Védőcsoportként az arginin guanidino-csoportján nitro, aminocsoportján benzil-oxi-karbonil, karboxil-csoportján metil-észter védelmet alkalmaztunk. A kapcsolást 1-hidroxi-benztriazol jelenlétében diciklohexil-karbodiimid segítségével végeztük. A dipeptid aminocsoportját hidrogén-bromidos hasítással tettük szabaddá. Az N-(benzil-oxi-karbonil)-glicil-glicil-fenilalanil-leucin-metil-észter tetrapeptidet fragmens kondenzációval, vegyesanhidrides módszerrel építettük fel. A védett tetrapeptid-hidrazidot az észterből metanolos oldatban ötszörös hidrazinhidrát felesleg hozzáadásával nyertük. A védett hexapeptidet azid módszerrel készítettük, izopentil-nitrit és sósavas etil-acetát jelenlétében, dimetil-formamidos oldatban. A termék vízzel nem elegyedő szerves oldószerekben már nem oldódott, ezért analitikai tisztaságú anyagot már csak szilikagél oszlopkromatográfiával nyerhettünk. A védőcsoportok lehasítását 10 % ecetsav és három ekvivalens sósavat tartalmazó 10 %-os vizes metanolban végeztük palládium csontszenes hidrogénezéssel, átlagosan 26 óra alatt. Az így nyert szabad hexapeptidhez 1-hidroxi-benztriazol jelenlétében diciklohexil-karbodiimid alkalmazásával

2. táblázat

A dinorfin származékok affinitása a különböző receptor típusokhoz

	IC_{50} (nmól)		
	[^{3}H]-DALE	[^{3}H]-naloxon	[^{3}H]-dihidromorfin
Dinorfin-(1-7)-metil-észter	-	50	10
[Mel^1]-dinorfin-(1-7)-metil-észter	150	500	200
Dinorfin-(2-7)-metil-észter	-	3000	3000
[Leu^5]-enkefalin	6	150	70



6. ábra. A [Mel^1]-dinorfin-(1-7)-metil-észterrel előinkubált patkány agyi membrán preparátum [^{3}H]-naloxon specifikus kötés gátlásának koncentráció függése

kapcsoltuk az N-terc-butil-oxi-karbonil melfalánt. A reakcióelegy oszlopkromatográfiás tisztítása után a végterméket sósavas-metanolos hasítással nyertük.

A biológiai értékmérések jobb értelmezhetősége céljából szintetizáltuk a dinorfin-(1-7)-metil-észtert és a dinorfin-(2-7)-metil-észtert is. Az összehasonlító adatokat a 2. táblázatban foglaltuk össze. A kapott IC_{50} értékekből látható, hogy a melfalán tartalmú dinorfin-(1-7)-metil-észter egy nagyságrenddel rosszabb kötődőképességgel rendelkezik ugyan, mint a rokon szerkezetű, melfalán helyett tirozint tartalmazó dinorfin-(1-7)-metil-észter, de ha figyelembe vesszük, hogy a tirozin elhagyása sokkal drasztikusabb változást eredményez, valamint azt, hogy a melfalán-származék IC_{50} értéke azonos nagyságrendű a Leu^5-enkefalin IC_{50} értékével, megállapíthatjuk, hogy a melfalán a tirozin bizonyos mértékű helyettesítésére ebben a molekulában is képes volt. A melfalán tartalmú dinorfin-származék a melfalán tartalmú enkefalinhoz hasonlóan irreverzibilisen kötődött az opiát receptorokhoz, s az irreverzibilitás mértéke az alkalmazott ligand koncentrációjának növelésével nőtt.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az enkefalin-származékok C-terminálisán kiépített klórmetil-keton funkciós csoport az alapvegyület biológiai hatásait nem szünteti meg, az alkalmazott származékok affinitását μ-receptor irányában növeli, δ-receptor irányában csökkenti. Mindhárom klórmetil-keton származék (LECK, DADLECK, DALECK) képes irreverzibilisen kötődni az opioid receptorhoz. Az irreverzíbilis gátlás főleg a nagy affinitású [^{3}H]-naloxon kötőhelyein (μ_1) alakul ki. Ezt a receptort szokás az analgetikus hatás létrejöttével összefüggésbe hozni.

A dinorfin melfalán származékáról megállapítható, hogy affinitása romlik a megfelelő, szubsztituálatlan dinorfin-származékhoz képest, de a tirozin bizonyos mértékű helyettesítésére a melfalán ebben a molekulában is képes volt. Irreverzíbilis kötődő képessége alapján ez a molekula is használható affinitás jelölőként.

SUMMARY

Formation of a chloromethyl ketone functional group on the C-terminal part of enkephalins does not abolish the biological effects of the parent compounds, it only causes a shift in the receptor affinity from the δ toward the μ specificity. All the three chloromethyl ketone derivatives (LECK, DADLECK, DALECK) bind irreversibly to the opiate receptor, mainly to the high affinity [^{3}H]-naloxone (μ_1) binding sites. This receptor is usually connected with the analgesic activity.

The melphalan derivative of dynorphin possesses a decreased affinity

compared to that of the unsubstituted peptide. However, even in this compound, substitution of the tyrosine residue by melphalan preserved the biological activity to some extent. Judged by its irreversible binding property this molecule can also be used for the affinity labelling of the receptor.

IRODALOM

1. Hughes, J., Smith, T. W., Kosterlitz, H. W., Fothergill, L. A., Morgan, B. A., Morris, H. R.: Nature 258, 577 (1975).
2. Morley, J.: Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol. 20, 81 (1980).
3. Gilbert, P., Martin, W.: J. Pharm. Exp. Ther. 198, 66 (1976).
4. Martin, W., Eades, C., Thompson, J., Huppler, R., Gilbert, P.: J. Pharm. Exp. Ther. 197, 517 (1976).
5. Lord, J., Waterfield, A., Hughes, J., Kosterlitz, H.: Nature 267, 495 (1977).
6. James, I. F., Goldstein, A.: Mol. Pharmacol. 25, 337 (1984).
7. Goldstein, A., James, I. F.: Mol. Pharmacol. 25, 343 (1984).
8. Schoellmann, G., Shaw, E.: Biochemistry 2, 252 (1962).
9. Powers, J.: Chemistry and Biochemistry of Amino Acids, Peptides and Proteins (B. Weinstein, ed.), 1977. p. 65.
10. Pelton, J., Johnston, R., Balk, J., Schmidt, C.: Biochem. Biophys. Res. Comm. 97, 1391 (1980).
11. Venn, R., Barnard, E.: J. Biol. Chem. 256, 1529 (1981).
12. Medzihradszky, K., Szécsi, J., Csanády, Gy., Hepp, J.: Peptides, 1982. Walter de Gruyter, Berlin, p. 623.
13. Szécsi J., Hepp J., Medzihradszky K.: Magyar Kémiai Folyóirat 89, 474 (1983).
14. Pless, J., Bauer, W., Cardinaux, F., Closse, A., Hauser, D., Huguenin, R., Roemer, D., Buescher, H., Hill, R.: Helv. Chim. Acta 62, 398 (1979).
15. Schwyzer, R., Do, K., Eberle, A., Fauchére, J.: Helv. Chim. Acta 64, 2078 (1981).
16. Szűcs, M., DiGléria, K., Medzihradszky, K.: Life Sci. 33, 433 (1983).
17. Medzihradszky, K., DiGléria, I.: Peptides, 1984. Almquist and Wiksell Int., Stockholm, 1984. p. 297.
18. Szűcs, M., DiGléria, K., Medzihradszky, K.: FEBS Lett. 179, 87 (1985).
19. Chavkin, C., Goldstein, A.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 78, 6543 (1981).
20. Ito, H., Ichikizaki, I., Ando, T.: Int. J. Protein Research I 1970, 59 (1970).

TRIPEPTID-ALDEHIDEK HORMONELVÁLASZTÁST GÁTLÓ HATÁSA*

RAPPAY GYÖRGY, MAKARA GÁBOR, BAJUSZ SÁNDOR**

(MTA Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézet, Budapest, **Gyógyszerkutató Intézet, Budapest)

Érkezett: 1985. április 30-án

Évtizedek óta ismerjük a fehérjék steady-state koncentrációjának fenntartásában a proteolízis fontosságát, de csak az utóbbi évtizedben fedezték fel, hogy a proteolitikus reakcióknak a hormonok érésében is meghatározó szerepe van.[1] A peptid- és proteinhormonok érését a nascens hormonmolekulák rövidülése és biológiai aktivitásuk megjelenése jelenti. Az érésben levő hormonmolekula meghatározott peptid kötéseire korlátozódik egy adott enzim katalitikus aktivitása. Ez a korlátozott proteolízis a biológiailag aktív hormonok előállításának legfontosabb feltétele.

A korlátozott proteolízis a szekréció mechanizmusában is jelentős tényező, mert a hormonmolekulák aktiválódása membránokon való transzportjukkal is összefügg.[2, 3] A sejtek membránjaik megújulásához meghatározott sebességgel állítanak elő fehérjéket, amelyek többsége szintén korlátozott proteolízissel keletkezik és membrán hólyagokban jut el a sejtfelszínhez. Ez a fajta membránforgalom a sejtek fennmaradásának feltétele, amely nem igényel stimulust, vagy legalábbis ma még nem ismerjük ennek a mechanizmusnak a serkentő tényezőit. A membránforgalom tehát a sejtek alkati (konstitutív) sajátossága. A peptideket, fehérjéket elválasztó (endokrin) sejtek annyiban is különböznek a többi sejttől, hogy bennük egy másik, ugyancsak a sejtmembrán felé irányuló, forgalom is lezajlik, amelynek végén a biológiailag aktív, érett hormonok felszabadulnak. Ennek a forgalomnak a feltétele a Ca- és cAMP-függő extracelluláris serkentés. A nem szabályozott, alkati membránforgalom útja során nincs kondenzáló lépés, míg a szabályozott fehérje hormon elválasztás kondenzáló lépést is tartalmaz: a hormonok szekréciós

*A Peptidkémiai Munkabizottság 1984. december 3—4-i ülésén elhangzott előadás.

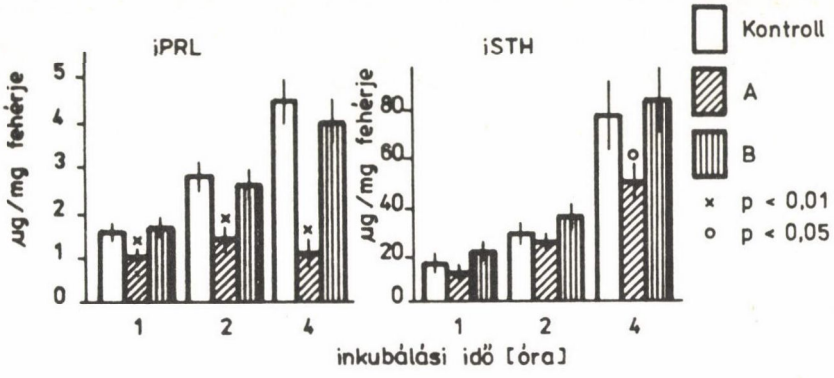
szemcsékben tárolódnak és stimulus hatására exocitózissal szabadulnak fel. Arra a kérdésre, hogy a hormonfelszabadulás pillanatában történik-e enzimes aktiválódás, vagy hogy a hormonfelszabaduláshoz társul-e proteolitikus lépés is, alapos kísérleti tényeken nyugvó hipotetikus válasz adható.

A hormonérés és -felszabadulás proteinázai többféle módon detektálhatók: pl. izolálás, szubsztrátum specifitás vagy inhibitorok iránti érzékenységük alapján. Mi magunk az utolsó lehetőséget választottuk, amikor olyan enzimgátló vegyületeket kerestünk, amelyekkel az intracelluláris hormonérés és -felszabadulás folyamatait gátolhatjuk. Azt vártuk, hogy a hormonfelszabadulásban mutatkozó változások alapján következtethetünk ismert vagy feltételezett enzimek jelenlétére és működésére. Választásunk tripeptid aldehid inhibitorokra esett. Ezek a vegyületek különféle reakcióláncok szerin és tiol proteinázainak reverzíbilis gátlószerei, amelyeket a Gyógyszerkutató Intézetben egyikünk (B. S.) állított elő. Összehasonlításul mikrobiális eredetű, peptid természetű inhibitorokat, valamint egyéb proteináz gátlókat is vizsgáltunk.

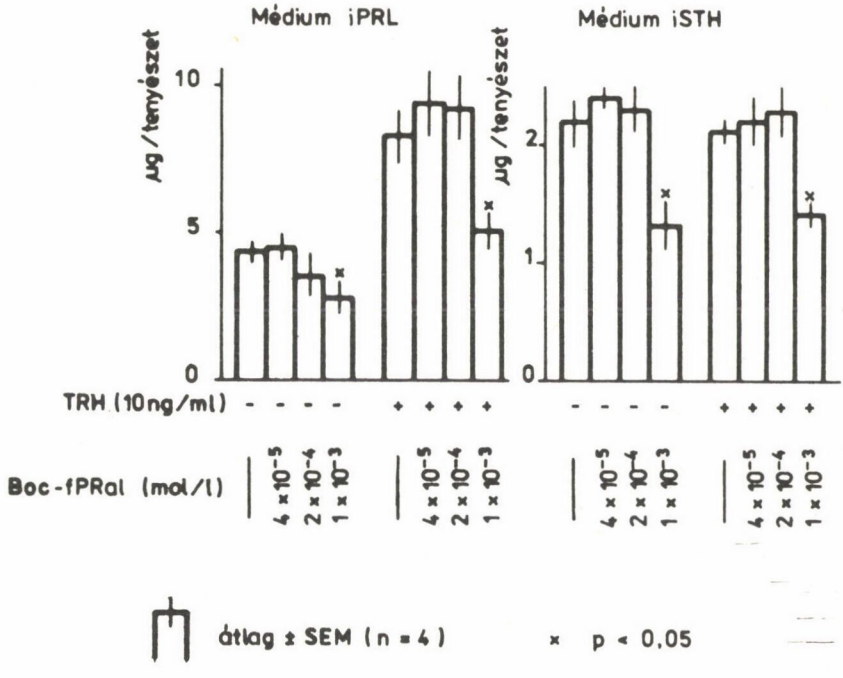
Kísérleteinkben 180—200 g-os patkányok hipofíziseinek elülső lebenyét negyedeltük, vagy tripszinnel diszpergáltuk és sejttenyészeteket készítettünk. A negyedelt szerveket azonnal, a sejttenyészeteket hét-nyolc napos korukban inkubáltuk — megfelelő kontrollok alkalmazása mellett — proteináz inhibitorok és/vagy hormonelválasztást serkentő és gátló anyagok jelenlétében. Más kísérletekben mellékvese kéregsejtekből enzimes emésztéssel szuszpenziót készítettünk és azonnal inkubáltuk gátlószerek jelenlétében. Az inkubálások végén a felülúszót gyűjtöttük, centrifugáltuk. A sejtmentes felülúszókból a felszabadult hormonok mennyiségét radioimmunoassay-vel határoztuk meg. Az inkubált szervdarabokat és a hipofízis sejttenyészeteket mostuk és ezután ultrahanggal homogenizáltuk. A homogenátumban a fehérjék és egyes hormonok intracelluláris mennyiségét mértük.

Az inhibitorok közül elsőként a terc-butil-oxi-karbonil-D-Phe-Pro-Arg-aldehid (Boc-fPRal) hatását elemeztük.[4, 5] Ez a vegyület a trombin által katalizált fibrinogén-fibrin átalakulást, valamint a tripszin és tripszinszerű enzimek aktivitását is reverzibilisen gátolja.[6]

A Boc-fPRal az inkubálási idővel arányosan gátolta a prolaktin (PRL) felszabadulást negyedelt hipofízisekben (1. ábra), valamint sejttenyészetekben (2. ábra). A tripeptid alkohol származéka ilyen gátló hatást nem fejtett ki (1. ábra). A növekedési hormon (STH) felszabadulása csak 4 órás inkubálás után csökkent szignifikánsan a negyedelt hipofízisekben (1. ábra). A tirotropin releasing hormonnal (TRH) serkentett PRL elválasztást is gátol-



1. ábra. A Boc-D-Phe-Pro-Arg-aldehid (Boc-fPRal, 1 mmol, A) és a Boc-D-Phe-Pro-Arg-alkohol (Boc-fPRol, 1 mmol, B) hatása az immunreaktív prolaktin (iPRL) és növekedési hormon (iSTH) elválasztásra negyedelt agyalapi mirigyben. A hormonértékeket fehérjetartalomra vonatkoztattuk. Az oszlopok és vonalak 12 megfigyelés átlagát és SEM-jét mutatják



2. ábra. A Boc-D-Phe-Pro-Arg-aldehid (Boc-fPRal) különféle dózisainak hatása az immunreaktív prolaktin (iPRL) és növekedési hormon (iSTH) elválasztására tirotropin-releasing hormon nélkül és jelenlétében agyalapi mirigy sejttenyészetben

1. táblázat*

A Boc-D-Phe-Pro-Arg-aldehid (Boc-fPRal), 1 mmol) hatása a hipofízisnyél-eminencia mediana kivonattal (SME) serkentett immunreaktív ACTH és endorfin (iE) felszabadulásra a patkány agyalapi mirigy elülső lebenyéből készített sejttenyészetben

	Kezelés			
	Nélkül	SME	Boc-fPRal	SME + Boc-fPRal
Fehérje (μg)	138,6±4,0°	134,4±3,1	135,2±4,6	127,8±4,8
Intracelluláris iACTH (pmol)	20,6±1,7	10,9±1,6**	20,2±2,6	13,9±1,2**
Intracelluláris iE (pmol)	24,8±1,6	9,9±1,6**	23,7±3,0	11,8±1,6**
Tápfolyadék iACTH (pmol/2 óra)	1,1±0,1	7,5±0,4**	1,5±0,1	5,8±0,2*
Tápfolyadék iE (pmol/2 óra)	1,5±0,1	14,4±0,9**	2,3±0,3	12,7±0,6*
Összes iACTH (pmol)	21,7±1,7	18,4±0,7	21,7±2,5	19,6±1,2
Összes iE (pmol)	26,3±1,6	24,3±1,5	26,0±2,9	24,5±1,3

Jelölések: n = 6, o = átlag ± SME.
* = $P < 0,05$ a kontrollhoz viszonyítva az azonos sorban.
** = $P < 0,01$ a kontrollhoz viszonyítva az azonos sorban.
Az összes iACTH és iE az intracelluláris és a tápfolyadékban mért immunreaktivitás összege.

ta a vegyület. Az adrenokortikotróp hormon (ACTH) és a béta-endorfin (E) alapszekréciója lényegesen nem változott meg, kortikotróp releasing hormonnal serkentett kibocsátásuk azonban lényegesen gátlódott, amikor sejttenyészeteket tripeptid-aldehiddel két órán át inkubáltuk (1. táblázat). Az inkubálás végén a tápfolyadékokból és a tenyészetek homogenátumaiból kromatográfiás módszer segítségével szeparáltuk az E-t és a béta-lipotropint (LPH). A megfelelő kontrollokhoz képest nem volt jelentős különbség az elúciós képben, azaz nem változott az E/LPH arány, amikor a serkentett hormonelválasztást tripeptid aldehiddel gátoltuk. Ez a lelet azért meglepő, mert korábban kimutatták,[7] hogy a sertés agyalapi mirigyből izolált szekréciós

2. táblázat

Az immunreaktív prolaktin (iPRL) és növekedési hormon (iSTH) felszabadulás 24 óra alatt egy vagy két napig Boc-D-Phe-Pro-Arg-aldehiddel (Boc-fPRal) kezelt agyalapi mirigy sejttenyészetben

Kezelés	iSTH (μg/tenyészet/24 óra)	iPRL
Nélkül	17,05 ± 0,75[o]	5,88 ± 0,21
Boc-fPRal 1 mmol 48 órás	9,45 ± 1,26[*]	2,90 ± 0,11[**]
Boc-fPRal 1 mmol 24 órás	8,48 ± 0,49[*]	2,70 ± 0,17[**]

Jelölések: [o] átlag ± SEM (n = 4), [*] = $p<0,05$, [**] = $p<0,01$.

szemcsék nyers frakciójában az LPH konverziót tripszin inhibitorokkal gátolni lehet.

Az említett hatások eléréséhez 1 mM tripeptid aldehid koncentrációra volt szükség (2. ábra), ami felvetette annak a gyanúját, hogy a hormonelválasztás gátlása a szer toxicitásának köszönhető. Ez ellen először az szólt, hogy az inkubált szövet és sejttenyészet homogenátumában fehérjeveszteséget nem találtunk, tehát a Boc-fPRal sejtveszteséget nem okozott. Másodszor megvizsgáltuk, változik-e a fő anyagcsere utak egyes enzimjeinek aktivitása, a sejtek oxigénfogyasztása és széndioxid termelése Boc-fPRal jelenlétében. Sem a metabolikus enzimek (tejsavdehidrogenáz, glukóz-6-foszfát-dehidrogenáz, almasavdehidrogenáz, izocitromsavdehidrogenáz), sem pedig a lizoszómális degradációs enzimek (savanyú foszfatáz, B-glukuronidáz, dipeptid-dilpeptidáz I és II, nem specifikus észteráz) aktivitásában nem találtunk változást az inhibitorral való inkubálás folyamán; a sejtek oxigénfogyasztása is változatlan volt, a széndioxid termelés pedig enyhén emelkedett. Harmadszor megállapítottuk, hogy a 24 vagy 48 óráig tartó Boc-fPRal kezelés, miközben a hormonkibocsátás gátlása megtörtént (2. táblázat), nem okozott finomszerkezeti változást tenyészetek hormontermelő sejtjeiben.

Ezek után került sor más szintetikus tripeptidek és egyéb enzimgátló vegyületek hatásának elemzésére.[8] Kiderült, hogy a mikrobiális eredetű peptid aldehidek közül csak a chymostatin gyakorolt gyenge gátló hatást a PRL és az STH elválasztásra, az elastatinal és a leupeptin hatástalan volt (3.

3. táblázat

Mikrobiális eredetű proteináz inhibitorok és hatásuk az immunreaktív prolaktin (iPRL) és növekedési hormon (iGH) felszabadulásra hipofízis sejttenyészetben

Inhibitor (1 mmol)	Hormonfelszabadulás (a kontroll százalékában)			
	1. kísérlet		2. kísérlet	
	iPRL	iSTH	iPRL	iSTH
Chymostatin	78(119-52)*	72(95-55)	80(112-57)	73(104-51)
Elastatinal	98(141-68)	87(111-69)	119(219-66)	92(126-67)
Leupeptin	88(127-61)	102(129-78)	94(172-52)	119(164-87)

*x(-) geometriai átlag és 95 % konfidencia határok (n = 6)

táblázat). A trasylol, a szója tripszin inhibitor és a fenil-metánszulfonil-fluorid szintén nem okozott változást a PRL és STH elválasztásban (4. táblázat).

A szintetikus tripeptidek primér szerkezetük és C-terminális módosításaik arányában hatottak sejttenyészetek hormonkibocsátására (5. táblázat). Jelentős PRL és gyengébb STH elválasztás gátlást okozott a D-Phe-Pro-Arg-aldehid (fPRal). A D-Phe-Pro-agmatin és a Boc-fPR-alkohol igen jelentékte-

4. táblázat

Különféle enzim inhibitorok és hatásuk az immunreaktív prolaktin (iPRL) és növekedési hormon (iSTH) felszabadulásra agyalapi mirigy sejttenyészetben

Inhibitor 1 mmol	Hormonfelszabadulás (a kontroll százalékában)	
	iPRL	iSTH
Fenil-metánszulfonil-fluorid	92(132-63)*	102(130-81)
Szója tripszin inhibitor	99(182-54)	103(141-75)
Trasylol	92(168-50)	111(152-81)

*x(-) geometriai átlag és 95 % konfidencia határ (n = 6)

5. táblázat

Szintetikus tripeptid aldehidek, rokon vegyületeik és hatásuk az immunreaktív prolaktin (iPRL) és növekedési hormon (iSTH) elválasztásra agyalapi mirigy sejttenyészetben

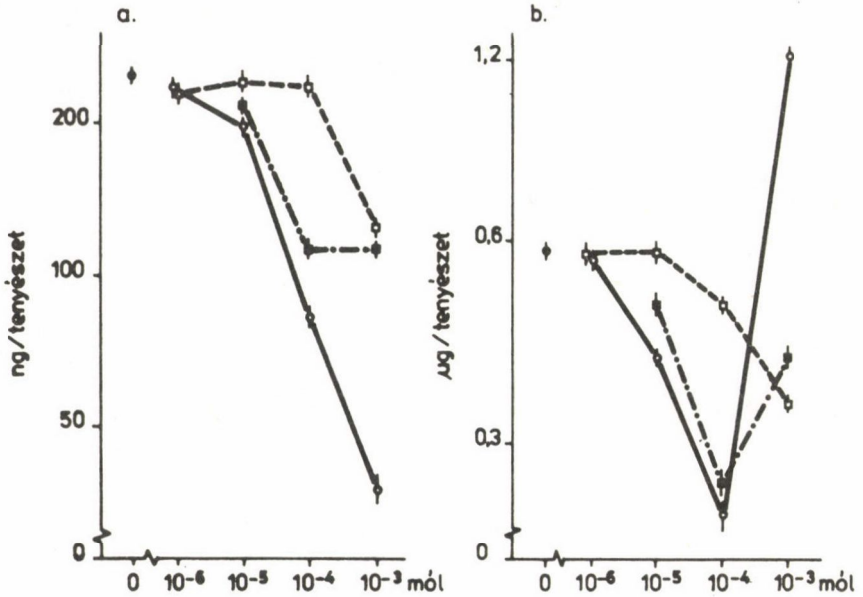
Inhibitor 1 mmol	Hormonfelszabadulás (a kontroll százalékában)			
	1. kísérlet		2. kísérlet	
	iPRL	iSTH	iPRL	iSTH
D-Phe-Pro-Argal	51(65-41)*	777(115- 51)	n.m.**	n.m.
D-Phe-Pro-Agm	97(122-77)	138(207- 92)	n.m.	n.m.
Boc-D-Phe-Pro-Argal	88(111-69)	103(154- 69)	n.m.	n.m.
D-Phe-Pro-Arg-CH_2Cl	57(72-45)	98(148- 66)	85(155-46)	88(121- 64)
Pro-Phe-Argal	89(128-62)	95(120- 74)	87(159-47)	88(120- 64)
Boc-Gly-Tyr-Argal	80(102-63)	74(111- 50)	n.m.	n.m.
D-Phe-Pro-Lysal	43(66-28)	56(73- 42)	50(64-39)	47(55- 39)
Boc-D-Phe-Leu-Lysal	14(18-11)	71(106- 47)	45(57-35)	59(70- 50)
Boc-D-Phe-Phe-Lysal	19(28-12)	176(231-134)	15(19-12)	194(229-164)

*x(-) geometriai átlag és 95 % konfidencia határ (n = 6)

**nem mértük

len gátlást váltott ki. A Boc-fPR-klórmetilketon (irreverzíbilis enzimgátlást okozó vegyület) pedig érdekes módon csak a PRL kibocsátást gátolta. A Phe-Pro szekvencia megfordítása, vagy az N-terminális aminosavak kicserélése (Gly-Tyr) az Arg-aldehidek eredeti gátló hatását csökkentette. A Lys-aldehidek az Arg-aldehidekhez képest a PRL és az STH elválasztásban lényegesen erősebb gátló hatást fejtettek ki, kivéve a Boc-D-Phe-Phe-Lys-aldehidet (Boc-fFKal), amely STH felhalmozódást okozott a tápfolyadékban. Az 1 mM Boc-fFKal-lal kezelt sejttenyészetekben a homogenátumban fehérjeveszteséget mutattunk ki, ami valószínűvé teszi, hogy ez a szer az STH-t termelő sejtek egy részét tönkretette és a széteső sejtekből kiszabadult hormon okozhatta a tápfolyadék hormontartalmának növekedését.

Mivel egyes Lys-aldehidek a PRL felszabadulást 1 mM-os koncentrációban erősen gátolták, közülük háromnak a dózishatás összefüggését is megvizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a Boc-D-Phe-Pro-Lys-aldehid csak 1 mM-os koncentrációban gátolta a PRL és az STH elválasztást (3. ábra); a Boc-D-Phe-

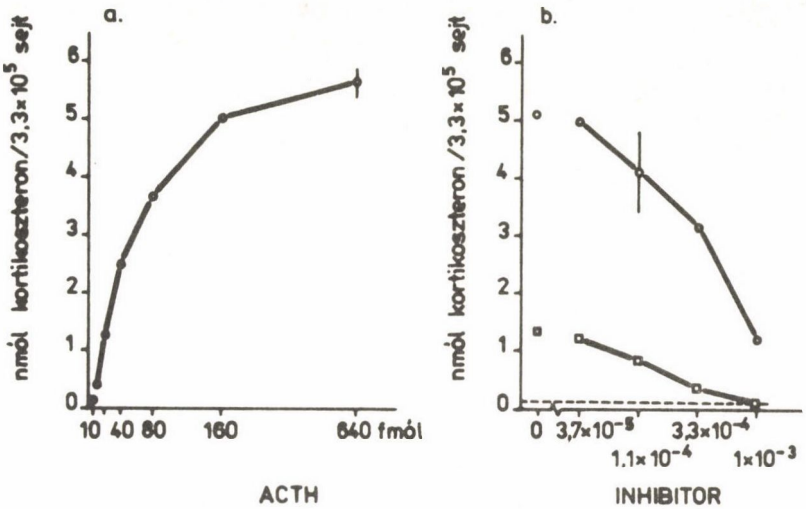


3. ábra. Dózis-hatás-összefüggés az immunreaktív prolaktin (iPRL, A) és növekedési hormon (iSTH, B) elválasztás gátlásában. Agyalapi mirigy-sejttenyészeteket (n = 8) inkubáltunk különféle dózisú Boc-D-Phe-Phe-Lys-aldehid (o), Boc-D-Phe-Pro-Lys-aldehid (□) és Boc-D-Phe-Leu-Lys-aldehid (■) jelenlétében, 2 órán át

Leu-Lys-aldehid (Boc-fLKal) atípusos dózis-hatás összefüggést mutatott mind a két fehérjehormon esetében; a Boc-fFKal tipikus összefüggést mutatott a PRL elválasztás gátlásában, míg az STH-ében 1 mM-os koncentrációban ismét előtérbe került a korábban leírt ellentétes, azaz hormonfelszabadulást okozó hatása.

Az eddig elvégzett kísérletekből azt a következtetést vontuk le, hogy egyes tripeptid aldehidek — anélkül, hogy a sejteket károsítanák — képesek az agyalapi mirigysejtekben hormonok felszabadulását gátolni. Kézenfekvőnek látszott megvizsgálni, vajon csak a peptid és fehérje hormonok felszabadításában mutatkozik-e meg ez a gátló hatás, vagy érvényesül más, pl. szteroidhormon felszabaduláskor is? Az erre a kérdésre válaszoló kísérletek elvégzését azért is fontosnak tartjuk, mert a szteroidhormonok szintézise más utakon valósul meg, mint a peptidhormonoké és mai tudásunk szerint szintézisük után szekrációs szemcsékbe való csomagolás nélkül szabadulnak fel.

A 4/A ábrán látható, hogy a frissen szeparált mellékvese kéregsejtek a serkentő ACTH dózisától függően szabadítanak fel kortikoszteront. Ennek a



4. ábra. Diszpergált mellékvesekéregsejtek különféle ACTH dózisokkal serkentett kortikoszteron termelése (A) és az ACTH-val serkentett kortikoszteron termelés gátlása D-Phe-Leu-Lys-aldehiddel (B). △ = 40 fmol ACTH, □ = 320 fmol ACTH, szaggatott vonal = alapszekréció. Minden egyes pont az átlag + SEM értékeket mutatja (n = 2)

dózis-hatás összefüggésnek az ismeretében vizsgáltuk meg, hogy a 6. táblázatban felsorolt proteináz inhibitorok az ACTH-val serkentett kortikoszteron felszabadulást képesek-e gátolni, ha a sejteket két órán át egy adott gátlószer különféle koncentrációinak és 40 vagy 320 fmol ACTH-nak jelenlétében inkubáljuk. Ilyen dózis-hatás görbéket mutat a 4/B ábra: a 320 fmol ACTH-val serkentett hormonfelszabadulás fél-maximális gátlása (IC_{50}) 5×10^{-4} mol, 40 fmol ACTH jelenlétében ugyanez 1×10^{-4} mol fFKal-lal érhető el. Nagyobb ACTH koncentráció mellett minden esetben nagyobb gátlószer koncentráció kellett a félmaximális gátlás eléréséhez. Az előzőéhez hasonló módon tesztelt gátlószerek hatása lényeges különbségeket mutatott. Az elastatinal és a leupeptin hatástalan volt (6. táblázat), a chymostatin gátolta a szteroidogenezist. A többi inhibitor IC_{50} értékeinek az összehasonlításából kiderült, hogy a Lys-aldehidek az ACTH-val serkentett szteroidogenezis leginkább hatásos gátlószerei.[9]

Úgy látszik tehát, hogy a szintetikus tripeptid aldehidek nemcsak a szekréciós szemcsékbe zárt peptid- és fehérjehormonok, hanem szteroidhormonok felszabadulását is képesek gátolni. Ez a tény arra enged következtetni, hogy az eltérő kémiai természetű és az eltérő szintézis utakon keletkező

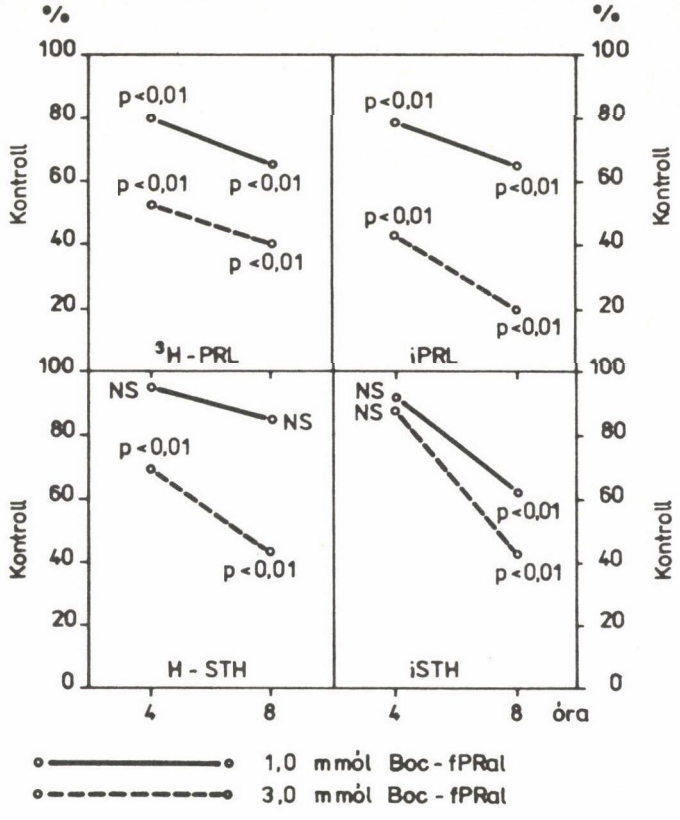
6. táblázat

Enzimgátlók szerkezete és fél-maximális gátló dózisaik (IC_{50}), amelyekkel mellékvese kéregsejtek ACTH-val serkentett kortikoszteron termelését gátolni lehet

Szám	Szerkezet	IC_{50} (mol) ACTH 40 fmol	ACTH 320 fmol	Gátolt enzimek (nem vagy alig gátolt enzimek zárójelben)
1	R_1-X-Gln-alaninal (Elastatinal)	nincs gátlás		elasztáz
2	R_2-Leu-Leu-argininal (Leupeptin)	nincs gátlás		tripszin, plazmin, papain, katepszin B
3	R_3-X-Leu-fenil-alaninal (Chymostatin)	$2{,}4 \times 10^{-4}$	n. t.	kimotripszin, papain
4	Fenil-metánszulfonil-fluorid	1×10^{-5}	1×10^{-5}	szeril proteinázok
5	R_4-D-Phe-Leu-lizinal	7×10^{-5}	2×10^{-4}	plazmin (trombin)
6	D-Phe-Leu-lizinal	1×10^{-4}	5×10^{-4}	(trombin, plazmin)
7	R_4-D-Phe-Phe-lizinal	3×10^{-4}	10^{-3}	(trombin, plazmin)
8	R_4-D-Phe-Pro-argininal	3×10^{-4}	5×10^{-4}	trombin, tripszin, plazmin (kallikrein)
9	D-Phe-Pro-argininal	n. t.	1×10^{-3}	trombin, tripszin (plazmin, kallikrein)
10	D-Phe-Pro-agmatin	3×10^{-4}	10^{-3}	trombin fibrinogénnel
11	R_4-Gly-Tyr-argininal	2×10^{-4}	10^{-3}	(trombin, plazmin)
12	D-Phe-Pro-arginil-klór-metilketon	1×10^{-4}	2×10^{-4}	trombin, tripszin

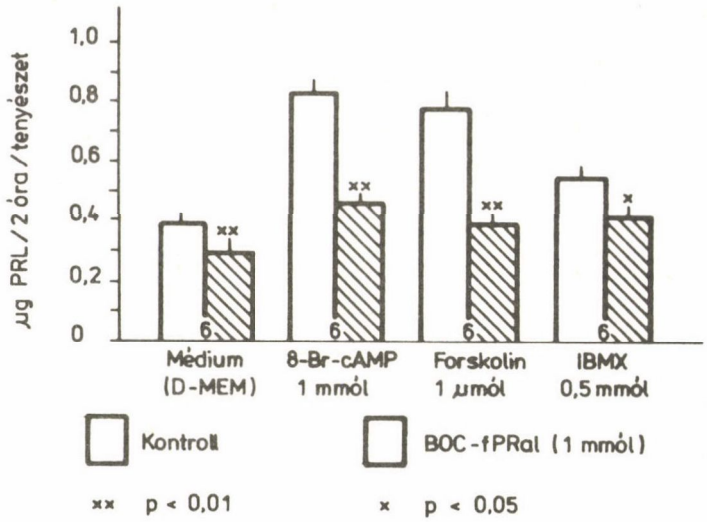
Jelölések: R_1: (1-karboxi-3-metil-butil); R_2: acetil vagy propionil; R_3: [(1S)-1-karboxi-2-fenil-etil]-karbamoil; R_4: terc-butil-oxi-karbonil; X: α-(2-imino-hexahidro-4-pirimidil)-glicil; n. t.: nem vizsgáltuk.

hormonok felszabadulásának hasonló pontján valósulhat meg a gátlószerek hatása. Ma még nem tudjuk azonban, hogy a hatáshely a sejtmembránban vagy intracellulárisan, esetleg egyszerre több helyen található meg. Még azt sem tudjuk, mekkora mértékű a tripeptid aldehidek penetrációja az élő sejtekbe.



5. ábra. A Boc-D-Phe-Pro-Arg-aldehid (Boc-fPRal) hatása triciált timidinnel jelölt (H) immunreaktív (i) prolaktin (PRL) és növekedési hormon (STH) elválasztásra. Negyedelt agyalapi mirigyeket inkubáltunk 1 mmol (■) és 3 mmol (●) inhibitor jelenlétében (n = 7)

Az extracelluláris térben viszonylag nagy koncentrációban jelen levő inhibitorokból akármennyi jut is be az élő sejtekbe, a hormonok szintézisére — bizonyos időhatárokon belül — alig van vagy egyáltalán nincs hatásuk.[9] Amikor ugyanis negyedelt agyalapi mirigyeket triciált leucin és kétféle tripeptid aldehid (Boc-fPRal és fPRal) jelenlétében négy vagy nyolc óráig inkubáltunk (5. ábra), az immunreaktív és triciált PRL, valamint STH felszabadulás mértéke csökkent, de a hormonbioszintézis változatlan maradt. Bizonyos szelektivitás mutatkozott a PRL és az STH kibocsátás gátlása között: az utóbbi hormon felszabadulásának gátlásához nagyobb inhibitor koncentrációra volt szükség. Hasonló körülmények között inkubált szervdarabok Boc-fFKal jelenlétében, a dózistól függő, markánsabb különbségeket mutattak



6. ábra. Az immunreaktív prolaktin (iPRL) elválasztás gátlása serkentés nélkül, és a 8-Br-cAMP-vel, forskolinnal és izobutil-metil-xantinnal serkentett hormonkidobás gátlása Boc-D-Phe-Pro-Arg-aldehid (Boc-fPRal) jelenlétében agyalapi mirigy sejttenyészetben

(7. táblázat). Miközben pl. a felszabadult PRL mennyisége csökkent, intracellulárisan hormonfelhalmozódás keletkezett. Egyedül a Boc-fFKal 2 mM-os koncentrációja okozott 8 órán belül 30 %-os csökkenést az STH bioszintézisben, ami ismét csak arra mutat, hogy ez a tripeptid aldehid a szomatatróp sejteket károsítja.

A szteroid- és a fehérjehormon felszabadulásra gyakorolt hatás, valamint a korábban kimutatott E/LPH konverzió és a hormonbioszintézis tripeptid aldehidek jelenlétében való zavartalansága az inhibitorok hatásmódjának keresése felé irányította figyelmünket. Az általunk vizsgált peptid- és fehérjehormonok forgalmának feltétele a kalcium és a cAMP-közvetítette serkentés. Így e két fő messenger állapotának inhibitoroktól függő változásait elemeztük agyalapi mirigy sejttenyészetekben.

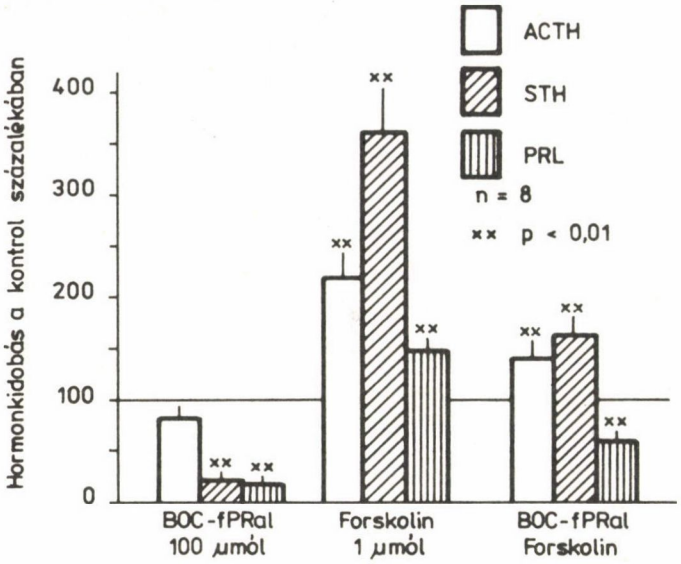
Az 1 mM Boc-fPRal egyaránt gátolta az exogén cAMP-vel, az izobutil-metil-xantinnal és a forskolinnal serkentett PRL felszabadulást (6. ábra), de a forskolinnal előidézhető intracelluláris cAMP szint fokozódást nem befolyásolta. Az egyik leghatásosabb gátló vegyület, a Boc-fFKal, 100 µM-os koncentrációban gátolta a forskolinnal serkentett ACTH, PRL és STH elválasztást (7. ábra), de az egyidejűleg megemelkedett intracelluláris cAMP

7. táblázat

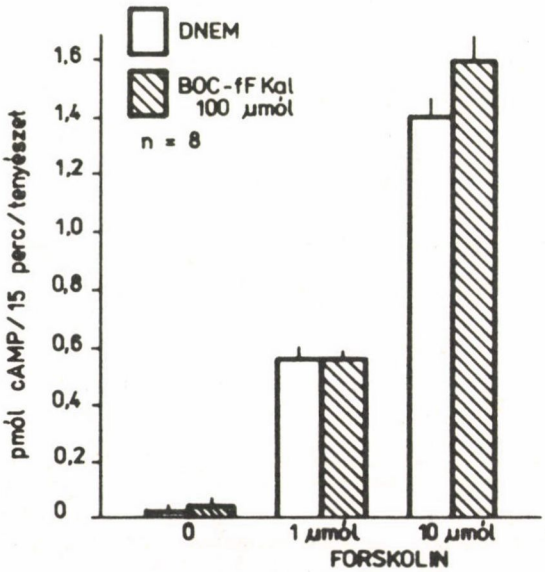
A Boc-D-Phe-Phe-Lys-aldehid (Boc-fFKal) hatása különféle koncentrációban a prolaktin (PRL) és növekedési hormon (STH) termelésére nőstény patkány agyalapi mirigy negyedeiben

Boc-fFKal	0,0	0,04	0,2	1,0 mmol
Tápfolyadék ^{3}H-PRL dpmx10^{4}/mg fehérje	7,59± 0,76^{o}	4,02± 0,68**	1,58± 0,29**	0,46± 0,08**
Celluláris ^{3}H-PRL dpmx10^{4}/mg fehérje	12,37± 1,40	12,73± 1,89	12,43± 1,10	8,59± 1,09*
Tápfolyadék iPRL µg/mg fehérje	28,33± 0,88	23,05± 2,12**	15,63± 1,13**	6,86± 0,69**
Celluláris iPRL µg/mg fehérje	46,23± 2,24	51,01± 2,79	58,34± 4,33**	52,03± 2,26
Tápfolyadék ^{3}H-STH dpmx10^{4}/mg fehérje	0,74± 0,06	0,74± 0,08	0,69± 0,06	0,40± 0,02**
Celluláris ^{3}H-STH dpmx10^{4}/mg fehérje	12,21± 0,58	12,47± 0,52	11,80± 0,86	8,18± 0,38**
Tápfolyadék iSTH µg/mg fehérje	42,83± 2,79	45,27± 3,59	46,62± 3,32	46,92± 2,10
Celluláris iSTH µg/mg fehérje	624,9±37,7	699,4±40,0	558,0±27,8	613,4±24,0

Jelölések: ^{o}átlag + SEM (n = 8), $^{*}p<0,05$, $^{**}p<0,01$.



7. ábra. Az alapszekréció és a forskolinnal serkentett hormonelválasztás gátlása Boc-D-Phe-Phe-Lys-aldehiddel (Boc-fFKal) agyalapi mirigy sejttenyészetekben



8. ábra. A forskolinnal serkentett intracelluláris cAMP szint agyalapi mirigy sejttenyészetekben nem változik Boc-D-Phe-Pro-Arg-aldehid (Boc-fFKal) jelenlétében

szintet inkább fokozta, mint csökkentette. Sejttenyészetekben a kálium- vagy a kalciumionokkal serkentett PRL kibocsátást is gátolta a Boc-fPRal, de a kalcium ionofórral (A 23187) előidézett fokozott PRL elválasztást nem befolyásolta. Mindebből az következik, hogy a tripeptid aldehidek érintetlenül hagyják a cAMP-adenilátcikláz rendszert és gátló hatásuk a cAMP keletkezésének helyétől távolabb érvényesül. Az a tény pedig, hogy a kalcium felvétellel serkentett hormonelválasztást a tripeptid aldehid gátolta, azt sugallja, kereshetjük az inhibitor hatásmódját a kalcium belépés gátlása vagy az iontranszlokáció folyamata körül is.

A fenti kísérleti eredmények ismeretében nagyon valószínű, hogy a hormonfelszabadulás enzimfüggő folyamat. A benne részt vevő enzim(ek) feltehetően a sejtmembránban vagy annak közelében helyezkednek el. Egyes szekréciós sejtekben jelenlétüket kimutatták;[10] jellemzésükre és pontos lokalizációjukra azonban még nem került sor. A feltételezett enzim(ek) tripeptid aldehidek iránti érzékenységéből arra lehet gondolni, hogy szerin vagy tiol proteinázokról van szó. Minthogy a propolipeptid aktiválásban is ilyen enzimek részvételét feltételezik[11] és úgy gondolják, hogy az aktiválás közvetlenül az exocitózis előtt vagy éppen az alatt történik meg,[12] a jövőben olyan kísérleti stratégiát érdemes tervezni, amely lehetővé teszi a prohormon aktiválás és a feltételezett membrán-enzim(ek) aktivitásának szeparált kimutatását. Jó példát szolgáltat erre a kísérleteinkben felhasznált agyalapi mirigy és mellékvese modellrendszer.

ÖSSZEFOGLALÁS

Irodalmi adatok és kísérleti eredményeink alapján nagy valószínűséggel állítható, hogy a hormonfelszabadulás enzimfüggő folyamat. A folyamatban feltételezett enzimek — szerin és tiol proteinázok — aktivitásának gátlásával jelentősen csökken a hormonfelszabadulás, miközben a hormonszintézisben nem történik változás. Proteináz gátlószerekkel, különösen pedig az általunk leginkább használt tripeptid-aldehidekkel bizonyos fokú szelektivitást lehet kimutatni a peptid-, protein- és szteroidhormonok felszabadulásának gátlásában.

SUMMARY

Accumulating evidences suggest that hormone release may be an enzyme-dependent process. By the inhibition of putative enzyme(s) (serine and thiol proteinases) the hormone release decreases without concomitant changes in the intracellular hormone synthesis. A certain selectivity may be achieved in the release inhibition of peptide, protein or steroid hormones using inhibitors like tripeptide aldehydes.

IRODALOM

1. Blobel, G., Dobberstein, B.: J. Cell. Biol. 67, 835 (1975).
2. Gumbiner, B., Kelly, R. B.: Cell 28, 51 (1982).
3. Robertson, M.: Nature 307, 594 (1984).
4. Barna, I., Gráf, L., Makara, G. B., Rappay, Gy.: Neuropeptides 3, 65 (1982).
5. Rappay, Gy., Nagy, I., Makara, G. B., Horváth, Gy., Kárteszi, M., Bácsy, E., Stark, E.: Life Sci. 34, 337 (1984).
6. Bajusz, S., Barabás, É., Tolnay, P., Széll, E., Bagdy, D.: Int. J. Pept. Protein Res. 12, 217 (1978).
7. Gráf, L., Kenessey, Á., Berzétei, I., Rónai, A. Z.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 78, 437 (1979).
8. Rappay, Gy., Makara, G. B., Bajusz, S., Nagy, I.: Life Sci. 36, 549 (1985).
9. Nagy, I., Makara, G. B., Horváth, G., Rappay, G., Kurcz, M., Bajusz, S.: Endocrinology 116, (1985) in press.
10. Chertow, B. S.: Endocr. Rev. 2, 317 (1981).
11. Green, D. P. L.: Trends in Neurosci. 8, 11 (1985).
12. Green, D. P. L.: Med Hypotheses 15, 47 (1984).

ACTH/α-MSH FRAGMENSEK HATÁSA A MELLÉKVESEKÉREGSEJTEK KORTIKOSZTEROID TERMELÉSÉRE*

SZ. SZALAY KATALIN, D. DE WIED,** STARK ERVIN, FOLLY GÁBOR

(MTA Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézet, H-1450, P.O. B. 67., **Rudolf Magnus Institute of Pharmacology, Medical Faculty, Utrecht, Hollandia)

Érkezett: 1985. április 30-án

Az α-melanotropin (α-MSH) specifikusan stimulálja a mellékvesekéreg zona glomerulosa sejteket[1, 2] és potenciálja az ACTH hatását mind a zona glomerulosa, mind a zona fasciculata sejtek kortikoszteroid termelésére olyan dózisban, amely önmagában hatástalan.[2] A következőkben leírt kísérletek célja az volt, hogy megállapítsuk, vajon az α-MSH molekula melyik része okozza ezeket a hatásokat. Megvizsgáltuk az ACTH-(4-7), ACTH-(6-10), ACTH-(7-10), ACTH-(4-10) és ACTH-(11-13) szintetikus ACTH/α-MSH fragmensek hatását mellékvesekéregből izolált zona glomerulosa sejtek aldoszteron és zona fasciculata sejtek kortikoszteron termelésére alap- és ACTH-val stimulált állapotban.

ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Szintetikus humán $\alpha_h{}^{1-39}$ ACTH és aldoszteron antiszérum: NIADDKD, National Institute of Health, USA. ACTH fragmensek: Scientific Development Group, Oss, Hollandia. Kollagenáz (Type I): Worthington Chem. Corp., USA. TC Medium 199: DIFCO Labs., USA. (1,3-H^3) Aldosterone: Amersham, Radiochemical Centre, Anglia. α-MSH: Reanal, Magyarország.

200—250 g CFY hím patkányok mellékveséiből korábban leírt módszerünkkel[3, 4] zona glomerulosa és zona fasciculata sejtszuszpenziókat készítettünk. Minden inkubálásnál 80 mellékvesét használtunk zona glomerulosa és 40 mellékvesét zona fasciculata sejtszuszpenzió készítéséhez. A mellékveseké-

*A Peptidkémiai Munkabizottság 1984. december 3—4-i ülésén elhangzott előadás.

regtok és a tok alatti rétegek kollagenáz-emésztése után a zona glomerulosa és a zona fasciculata sejteket 5 g/l humán szérum albumint és 2 g/l glukózt tartalmazó Krebs—Ringer-bikarbonát oldat és TC Medium 199 keverékével (1:2, v/v) inkubáltuk 95 % O_2 és 5 % CO_2 atmoszférában, 2 óráig. Egy-egy minta 3—3,5x10^5 sejtet tartalmazott 1 ml-ben. Az ACTH-(1-39)-et és az ACTH fragmenseket 5 g/l humán szérum albumint tartalmazó fiziológiás sóoldatban oldottuk (pH 3,5). A fragmenseket 10^{-9}—5x10^{-4}M koncentrációban adtuk a sejtszuszpenziókhoz (az ACTH-(11-13)-at 10^{-3}M-ig). Azokban a kísérletekben, ahol a fragmensek ACTH-hatás potenciálását tanulmányoztuk, a következő dózisokat alkalmaztuk: ACTH-(1-39) : 2x10^{-11} — 1,3x10^{-9}M, ACTH-fragmensek: 10^{-5}M.

Az inkubáló médium kortikoszteron-tartalmát fluorimetriás eljárással[5] határoztuk meg. A zona glomerulosa inkubátumok kloroformos extraktumából aldoszteron radioimmunoassay-t végeztünk kromatográfiás szeparálás nélkül.[3]

A dózis-hatás görbéket logit-log módszerrel illesztettük,[6] a többi paramétert az illesztett lineáris egyenletekből számítottuk.

EREDMÉNYEK

Az eredményeket 1,3x10^{-9}M ACTH-(1-39) dózisára képződött szteroid mennyiségének százalékában fejeztük ki. Az ACTH-(7-10) kivételével minden vizsgált fragmens növelte a kortikoszteroid termelést mind a zona fasciculata, mind a zona glomerulosa sejtekben (1. és 2. ábra).

A fragmensek legkisebb hatékony dózisát a két mellékvesekéreg sejtrendszeren az 1. táblázat mutatja. Az ACTH-(4-7) fragmens a leghatékonyabb mind a zona fasciculata, mind a zona glomerulosa sejteken.

Az ACTH-(4-10) és az ACTH-(11-13) a zona glomerulosa sejteken hatékonyabb, mint a zona fasciculata sejteken.

Az ACTH-(1-39) ED_{50} értékét egyik vizsgált fragmens sem befolyásolja 5x10^{-4}M koncentrációban, egyik sem potenciálja, ill. gátolja az ACTH-(1-39) hatását (2. táblázat).

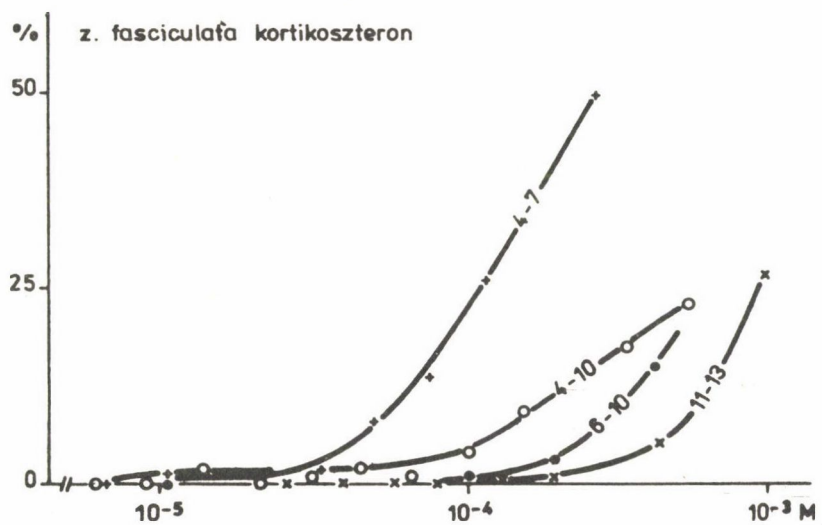
DISZKUSSZIÓ

Kísérleteink meglepő eredménye az, hogy az ACTH-(4-7), ACTH-(6-10) és ACTH-(11-13) fragmensek fokozzák a szteroid termelést. E fragmensek szteroidogén hatása eddig nem volt ismert. Schwyzer és mtsai[7] és Sayers és mtsai[8] szerint a legrövidebb szteroidogén ACTH-fragmens a 4-10 és az

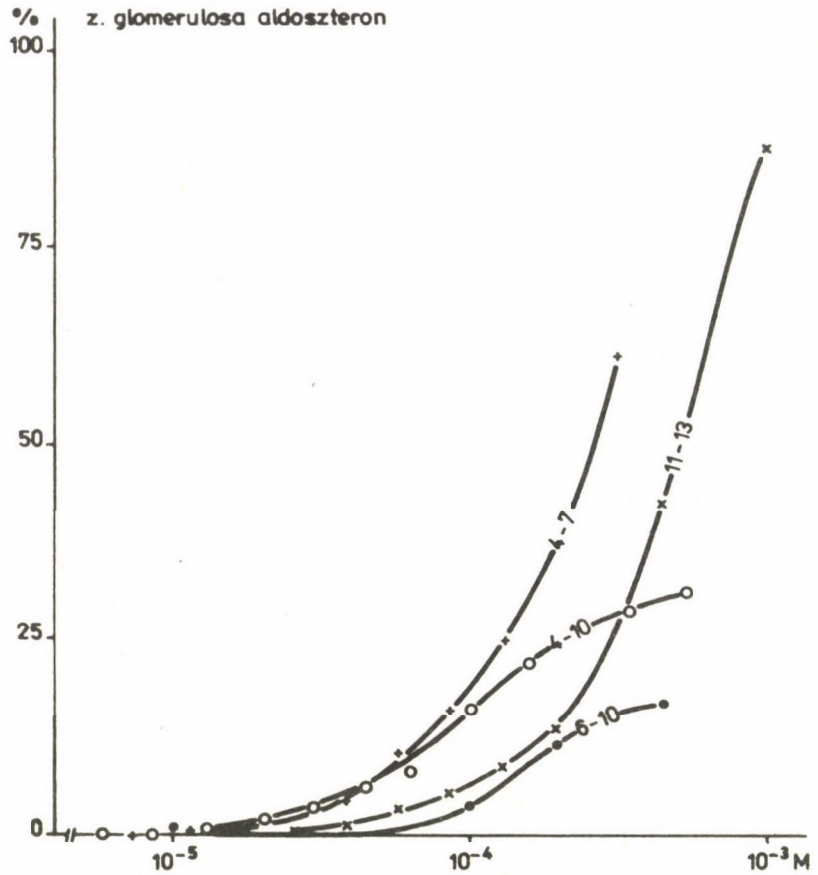
1. táblázat

ACTH/α-MSH fragmensek legkisebb hatékony koncentrációja mellékvesekéregsejtek kortikoszteroid termelésén mérve (M/l)

	Zona glomerulosa aldoszteron	Zona fasciculata kortikoszteron
ACTH-(4-7)	$8x10^{-6}$	$9x10^{-6}$
ACTH-(7-10)	hatástalan $5x10^{-4}$M/l-nél	hatástalan $5x10^{-4}$M/l-nél
ACTH-(6-10)	10^{-4}	$1,5x10^{-4}$
ACTH-(4-10)	$9x10^{-6}$	$6x10^{-5}$
ACTH-(11-13)	$4,5x10^{-5}$	$3x10^{-4}$



1. ábra. ACTH-fragmensek hatása zona fasciculata sejtek kortikoszteron termelésére. Kortikoszteron alapszekréció, átlag ± S.E.M.: 120 ± 10 pmol/ml. Az eredményeket $1,3 \times 10^{-9}$M ACTH-(1-39) dózisára adott válasz (2354 ± 84 pmol/ml) százalékában fejeztük ki



2. ábra. ACTH-fragmensek hatása zona glomerulosa sejtek aldoszteron termelésére. Aldoszteron alapszekréció, átlag ± S.E.M.: 5,1 ± 0,2 pmol/ml. Az eredményeket $1,3 \times 10^{-9}$M ACTH-(1-39) dózisára adott válasz (80 ± 6 pmol/ml) százalékában fejeztük ki

5-10. E szerzők vizsgálataikat tripszinnel emésztett mellékvesekéregsejteken végezték. Bár tripszinizált sejtek jól alkalmazhatók ACTH-bioassay-re,[9] ismert, hogy a tripszin károsítja a sejtmembrán receptorokat, míg a kollagenáz nem.[10] Ez lehet a magyarázata eredményeik és Schwyzer és mtsai, valamint Sayers és mtsai eredményei közötti eltérésnek.

Schwyzernek az ACTH molekula információs szerkezetéről alkotott elmélete szerint[11] két, a melanofor receptorokra ható "message" szekvencia van az α-MSH molekulában: az 5-10 és a 11-13, míg a mellékvesekéreg recep-

2. táblázat

ACTH-(1-39) ED_{50} 10^{-5}M ACTH fragmens jelenlétében és anélkül

	ED_{50}	
	Zona glomerulosa aldoszteron	Zona fasciculata kortikoszteron
ACTH-(1-39)	$4,2 \times 10^{-10}$ $(-21,6 \pm 0,21)^{*}$	2×10^{-10} $(-22,5 \pm 0,66$
ACTH-(1-39) + ACTH-(4-7)		2×10^{-10} $(-22,3 \pm 0,41)$
ACTH-(1-39)	5×10^{-11} $(-23,7 \pm 0,05)$	4×10^{-11} $(-23,9 \pm 0,04)$
ACTH-(1-39) + ACTH-(6-10)	5×10^{-11} $(-23,7 \pm 0,07)$	$3,9 \times 10^{-11}$ $(-24,0 \pm 0,01)$
ACTH-(1-39)	6×10^{-10} $(-21,2 \pm 0,13)$	$3,8 \times 10^{-10}$ $(-21,7 \pm 0,13)$
ACTH-(1-39) + ACTH-(4-10)	$3,4 \times 10^{-10}$ $(-21,8 \pm 0,05)$	$4,2 \times 10^{-10}$ $(-21,6 \pm 0,16)$
ACTH-(1-39)	$3,8 \times 10^{-10}$ $(-21,7 \pm 0,16)$	$3,3 \times 10^{-10}$ $(-21,8 \pm 0,06)$
ACTH-(1-39) + ACTH-(11-13)	$3,6 \times 10^{-10}$ $(-21,7 \pm 0,06)$	1×10^{-10} $(-21,9 \pm 0,12)$

*ln $ED_{50} \pm$ S.D.

torokra nézve csak egy "message" szekvencia van: az 5-10. Kísérleteinkben nemcsak az ACTH-(5-10), hanem az ACTH-(11-13) is fokozta a szteroid termelést, ezért feltételezzük, hogy a mellékvesekéregre nézve is (legalább) két "message" szekvencia létezik.

L ő w és mtsai[12] eredményei feltételezésünket indirekt módon bizonyítják: D-aminosavval helyettesített corticotropin (1-19) amid analógokat szin-

tetizáltak és izolált mellékvesekéregsejteken mérték relatív hatékonyságukat. A D-Arg^{8} és D-Pro^{12} analógok aktivitását találták a legalacsonyabbnak, ez ugyancsak arra mutat, hogy a 11-13 szekvencia is fontos szerepet játszik a szteroid termelés fokozásában.

Adataink arra mutatnak, hogy az α-MSH szekvenciának két része felelős a glomerulotrop hatásért is. Az egyik fontos rész az ACTH-(4-7) szekvencia: azonos mértékben fokozza a szteroid termelést a zona fasciculata és zona glomerulosa sejtekben. Azok a receptorok, amelyek e peptid indukálta szteroid termelésben részt vesznek és mindkét zónában jelen vannak, feltehetően hasonlóak. Minthogy az ACTH-(6-10) fragmensnek van valamelyes szteroidogén aktivitása, az ACTH-(7-10)-nek pedig nincs, feltételezzük, hogy a hatodik helyen levő hisztidinnek fontos szerepe van az ACTH-(4-7) szteroidogén hatásában. A másik glomerulotrop szekvencia a 11-13 rész. Az ACTH-(11-13) erősebben hat a zona glomerulosa, mint a zona fasciculata sejtekre, s ez arra mutat, hogy a receptorok különbözők a két sejtrétegben.

Korábbi kísérleteink eredményei szerint az α-MSH-nak potenciáló hatása van az ACTH okozta kortikoszteroid termelésre, mind a zona glomerulosa, mind a zona fasciculata sejtekben. Az ACTH/α-MSH fragmenseknek nem volt kimutatható ACTH potenciáló hatásuk; jelen vizsgálatunk adatai tehát arra engednek következtetni, hogy az ACTH potenciáló hatás a teljes α-MSH molekula jelenlétéhez kötött.

ÖSSZEFOGLALÁS

ACTH/α-MSH fragmensek szteroidogén hatását tanulmányoztuk kollagenázzal emésztett zona glomerulosa és zona fasciculata sejteken. Az ACTH-(4-7), ACTH-(6-10), ACTH-(4-10) és ACTH-(11-13) fragmensek fokozták a zona fasciculata kortikoszteron és a zona glomerulosa aldoszteron termelését. Az ACTH-(7-10) hatástalan volt. A vizsgált fragmensek közül az ACTH-(4-7) volt a leghatásosabb. Egyik fragmens sem befolyásolta az ACTH-(1-39) szteroidogén hatását.

Feltételezzük, hogy az ACTH molekula α-MSH részében — az α-MSH melanotrop hatásához hasonlóan — a mellékvesekéreg stimulására vonatkozóan is két "message" szekvencia létezik.

SUMMARY

The steroidogenic action of ACTH/α-MSH fragments was studied on isolated zona glomerulosa and zona fasciculata cells dispersed by collagenase. ACTH-(4-7), ACTH-(6-10), ACTH-(4-10) and ACTH-(11-13) stimulated corticosterone production of the zona fasciculata and aldosterone production of the

zona glomerulosa cells. ACTH-(7-10) was ineffective. ACTH-(4-7) appeared to be the most potent peptide of the tested fragments. None of the fragments affected the steroidogenic action of ACTH-(1-39).

It is suggested that similar to the melanotropic effect of α-MSH two "message" sequences for adrenocortical stimulation exist in the α-MSH part of the ACTH molecule.

IRODALOM

1. Vinson, G. P., Whitehouse, B., Dell, A., Etienne, T., Morris, H. R.: Nature 184, 464 (1980).
2. Szalay, K. Sz., Stark, E.: Life Sci. 30, 2101 (1982).
3. Szalay, K. Sz.: Acta Physiol. Acad. Sci. Hung. 57, 225 (1981).
4. Szalay, K. Sz., Stark, E.: Life Sci. 29, 1355 (1981).
5. Guillemin, R., Clayton, G. W., Lipscomb, H. S., Smith, J. D.: J. Lab. Clin. Med. 53, 830 (1959).
6. Rodbard, D., Frazier, G. R.: Statistical analysis of radioligand assay data. Methods. Enzymol. 37, 1 (1975).
7. Schwyzer, R., Schiller, P., Seelig, S., Sayers, G.: FEBS Letts. 19, 229 (1971).
8. Sayers, G., Seelig, S., Kumar, S.: J. Steroid Biochem. 6, 371 (1975).
9. Sayers, G., Swallow, R. L., Giordano, N. D.: Endocrinology 88, 1063 (1971).
10. Waymouth, C.: In Vitro 10, 97 (1974).
11. Schwyzer, R.: TIPS 327 (1980).
12. Lőw, M., Kisfaludy, L., Hajós, Gy., Szporny, L., Mihály, K., Makara, G. B., Toma, F., Dive, V., Fermandijan, S.: In K. Brunfeldt (Ed.), Peptides 1980, Scriptor, Copenhagen, 1981. p. 513.

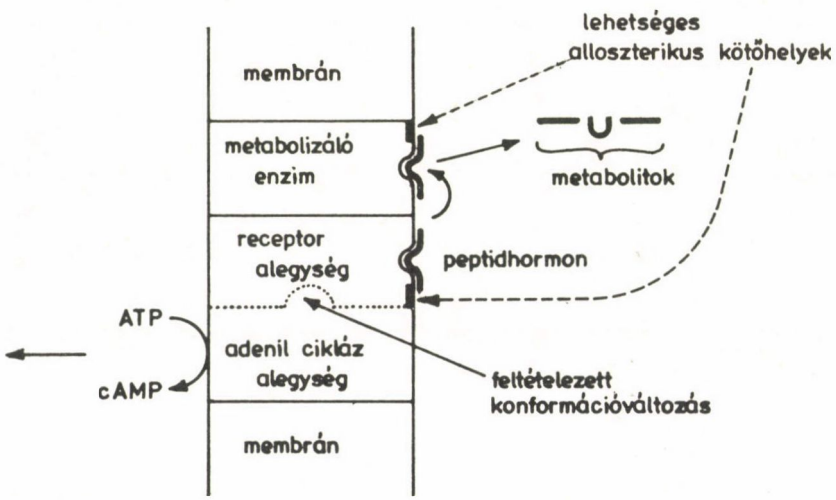
A KOLECISZTOKININ ÉS GASZTRIN KIS FRAGMENSEINEK BIOLÓGIAI HATÁSA ÉS EZEK LEHETSÉGES MECHANIZMUSA*

ZARÁNDI MÁRTA, PENKE BOTOND, KOVÁCS KÁLMÁN

(Szegedi Orvostudományi Egyetem, Orvosi Vegytani Intézet, H-6720 Szeged, Dóm tér 8.)

Érkezett: 1985. április 30-án

A peptidhormonok az élő szervezet legfontosabb szabályozó anyagai közé tartoznak. A legtöbb peptidhormon a sejtfelszín receptorain megkötődve indítja el a sejtre jellemző biológiai választ az adenil—cikláz enzim aktiválásával, ennek képződése jelenti a szignált a sejt belseje számára (1. ábra). Néhány esetben igazolták ugyan, hogy a sejtekbe bekerülve fejtik ki hatásukat.



1. ábra. A peptidhormonok egyik lehetséges hatásmechanizmusa.
1. Kötődés a receptoron, 2. az adenil-cikláz aktiválódása (szignál), 3. a peptid elbomlik a receptor melletti bontóenzimek hatására

*A Peptidkémiai Munkabizottság 1984. december 3—4-i ülésén elhangzott előadás.

Miután a peptidhormon kiváltotta a megfelelő hatást, eltávozik a receptorról és a sejtfelszín közeli peptidázai és proteinázai elhidrolizálják. Ez azt jelenti, hogy a hormonhatás nem állandósul, s a szervezet könnyen tud alkalmazkodni a változó környezeti feltételekhez.

Néhány peptidnél már elég sokat tudunk az enzimes lebomlás útjairól. Az általunk is vizsgált kolecisztokinin-oktapeptid-szulfátésztert (CCK-8SE) in vivo és in vitro kísérletek eredményei szerint többféle enzim hidrolizálja. Részben ugyanezek az enzimek bontják a kolecisztokinin (CCK) C-terminális tetra- és pentapeptidjét is (CCK-5-8 = tetragasztrin, CC-4-8 = pentagasztrin).

A CCK lebomlása során különböző aminosav tagszámú fragmensek keletkeznek (1. táblázat). Az eddigi kísérletek eredményei alapján a CCK-8-SE-nél a Trp^{5} - $Met^{6\ 1}$, ill. a Met^{3} - $Gly^{4\ 4}$ közötti kötés hasadása tűnik a lebomlás legfontosabb lépésének.

Nemcsak a CCK-8-SE-re, hanem valamennyi peptidre jellemző, hogy az élő szervezetben viszonylag gyorsan kisebb fragmensekre hidrolizálnak. Így pl. az enkefalinnál a Gly^{3} - Phe^{4} közötti kötés enzimes bontása látszik döntőnek, bár más enzimek is részt vesznek a lebontásban (2. táblázat).

Érdekes, hogy egyes enzimek mind a CCK-8-SE-t, mind az enkefalint bontják, mint pl. az "enkefalináz"-nak is nevezett metalloendopeptidáz. Kell tehát lenni valami közös szerkezeti (vagy térszerkezeti) résznek a CCK-ban és az enkefalinokban egyaránt, amelyet ez a bontó enzim felismer. A közös szerkezeti részre utal az is, hogy a CCK-8-SE fájdalomcsillapító (antinociceptív) hatással is rendelkezik, valamint az, hogy a CCK-8-SE és az enkefalinok sok esetben egymás hatását gátolják, ún. "fiziológiás antagonisták".[14] Ezeknek a kölcsönhatásoknak a kémiai-biokémiai alapja az irodalomban még nem tisztázott. Néha még a legegyszerűbbnek tűnő kérdésekre sem tudunk válaszolni, pl. mi a biológiai szerepe a peptidhormonokból keletkező kisebb fragmenseknek? Mi történik velük közvetlenül a keletkezésük után az élő szervezetben? Hogyan módosíthatják egymás hatását a hasonló téralkatú peptidhormonok: a receptoron[15] vagy a bontóenzimek kötőhelyein?[16] Több irodalmi adat utal arra, hogy a peptidfragmensek, ill. ezek analógjai gátolják a megfelelő proteinázok működését (3. táblázat), de CCK fragmensekre ilyen adatot nem találtunk.

Az irodalmi adatok és saját kísérleteink alapján a CCK és gasztrin kis fragmenseinek szerepére, ill. a CCK-enkefalin kölcsönhatás magyarázatára a következő munkahipotéziseket fogalmaztuk meg:

1. táblázat

A kolecisztokinin-8-szulfátészter (CCK-8-SE) legfontosabb bontó enzimei
és a lebontás során képződő fragmensek

Enzim	Bontás helye	A keletkezett fragmensek H-Asp[1]-Tyr[2](SO$_3$H)-Met[3]-Gly[4]-Trp[5]-Met[6]-Asp[7]-Phe[8]NH$_2$	Irodalom
1. Aminopeptidáz-A	Asp[1] ↓ Tyr[2]		1
2. Neutrális amino-peptidázok* (MI és MII)	N-terminálistól		1
3. "Enkefalináz"	Trp[5] ↓ Met[6]		
a) Metalloendo-peptidáz			2
b) Endopeptidáz--24,11			3
4. Endopeptidáz (nem jelzett)	Met[3] ↓ Gly[4]		4
5. Vese metallo-proteináz (nem jelzett)	Asp[7] ↓ Phe[8]NH$_2$		3, 4

*Nemcsak a CCK-8-SE, hanem a rövidebb fragmensek is szubsztrátjai az említett két neutrális aminopeptidáznak, így pl. a CCK-4-8 pentapeptidből ezek hatására CCK-5-8 (tetragasztrin) képződik.[4]

2. táblázat

Az enkefalin legfontosabb bontó enzimei és a lebontás során keletkező fragmensek

Enzim	Bontás helye	A keletkező fragmensek $H\text{-}Tyr^1\text{-}Gly^2\text{-}Gly^3\text{-}Phe^4\text{-}Met^5\text{-}OH$	Irodalom
1. Enkefalináz	$Gly^3 \downarrow Phe^4$	1–3, 4–5	5, 6, 7, 8, 9, 10
2. Angiotenzin konvertáló enzim (ACE)	$Gly^3 \downarrow Phe^4$	1–3, 4–5	6, 11
3. Aminopeptidázok	$Tyr^1 \downarrow Gly^2$	1, 2–5	6, 9, 10, 12
4. Dipeptidil-peptidázok	$Gly^2 \downarrow Gly^3$	1–2, 3–5	6, 9, 13

3. táblázat

Néhány enzim - inhibitor hatású peptid

Vegyület	Gátolt enzim	50 % gátlás	Irodalom
1. HOOC-CH_2-Phe-Leu-OH	Enkefalináz	$1,5 \times 10^{-6}$M	17
2. H-Phe-Ala-OH és Acil-Phe-Ala-OH*	Enkefalináz	———	18
3. N-[(15)-1-karboxi-3-fenil-propil]-Phe-X**	Enkefalináz	10^{-7}M	19
4. N-[(1RS)-1-karboxi-2-fenil-etil]-Phe-pAB***	Enkefalináz	$7,1 \times 10^{-8}$M	20
5. HOOC-$(CH_2)_2$-CO-Ala-Pro-OH	ACE	$3,7 \times 10^{-5}$M	21

*Acil = terc-butil-oxi-karbonil, benzil-oxi-karbonil, propionil

**X = glicin, β-alanin, GABA

***pAB = 4-amino-benzoesav

1. A CCK-8-SE és tetragasztrin (TG) fragmensei, ill. ezek analógjai (az enkefalin megfelelő vegyületeihez hasonlóan) közvetlenül az enzimeken megkötődve gátolják a bontó enzimek működését, ezáltal az endogén CCK- és TG-szint megnő, így a fragmensek, "CCK-szerű" és "TG-szerű" hatást mutatnak. Ez természetesen nem zárja ki azt a lehetőséget, hogy bizonyos fragmensek a megfelelő receptorhoz kötődve közvetlenül hassanak.
2. A CCK-8-SE és az opioid peptidek közötti fiziológiai antagonizmus hipotézisünk szerint nem receptor szinten érvényesül, hanem egy más mechanizmus szerint: ezek a peptidek a központi idegrendszerben és a periférián ugyanazon bontó enzimek kötőhelyeiért versengenek.
3. A proteinázok a következő egyensúly beállását katalizálják:

polipeptid ⇌ oligopeptidek ⇌ aminosavak.

Az egyensúly nagymértékben el van tolva a lebomlási folyamatok irányába. Ennek ellenére speciális körülmények között fehérjebontó enzimekkel polipeptideket is elő lehet állítani (enzimes peptidszintézisek).[22] Hipotézisünk szerint az élő szervezetben is lehet lassítani a polipeptidek lebomlását nagy mennyiségű peptidfragmens beadásával (egyszerűen a tömeg-

4. táblázat

Szintetizált CCK (+ TG) fragmensek, ill. analógok

		CCK
H-Tyr-Met-OH	(S-NS)	2-3
H-Tyr-Met-Gly-OH	(S-NS)	2-4
H-Met-Gly-OH		3-4
H-Asp-Tyr-OH	(S-NS)	1-2
H-Gly-Trp-OH		4-5
H-Asp-Phe-NH_2		7-8
H-Trp-Met-OH		5-6
BOC-Trp-Met-Asp-PEA		
Suc-Trp-Met-Asp-PEA		
H-Asp-PEA		
Suc-PEA		
Suc-BA		
Suc-3-fenil-PA		
Suc-β-piridil-EA		
Suc-p.nitranilid		
Suc-p.metoxi-BA		
Iminodiacetil-PEA		
H-Trp-Leu-OH		
Ac-Trp-OH		
Ac-triptamin		

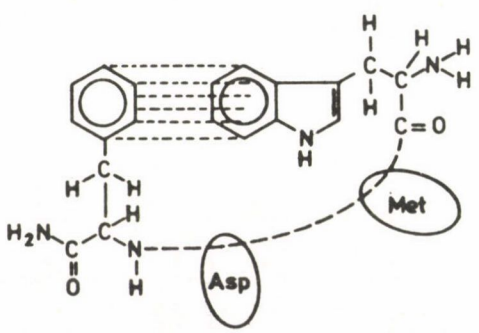
Rövidítések: S = szulfát-észter; NS = nem szulfatált, szabad fenolos OH; -PEA = β-fenil-etil-amid; Suc- = szukcinil (3-karboxi-propionil-); Ac- = acetil; -BA = benzil-amid; -EA = etil-amid; -PA = propil-amid.

hatás törvénye érvényesül). Elképzelésünk szerint ezzel magyarázható az a tény, hogy a TG a CCK-nak szinte valamennyi hatásával rendelkezik,[23] bár egy adott CCK-válasz eléréséhez a fiziológiás koncentrációnál 4—5 nagyságrenddel több TG szükséges. Körülbelül a TG ekkora feleslegére van szükség ahhoz, hogy a CCK bomlásának kedvező egyensúlyt megfordítsa.

A fenti hipotézisek igazolására, ill. a vitás kérdések eldöntésére számos peptidfragmenset, ill. analógot állítottunk elő (4. táblázat) és vizsgáltunk meg különböző biológiai tesztekkel.

A szintetizált CCK, ill. TG fragmenseket és analógokat többféle biológiai vizsgálatnak vetettük alá (epehólyag kontrakció és gyomor sósav termelés vizsgálata, pentagasztrin-bontó enzim gátlása). Az eredményeket az 5. táblázat foglalja össze.

1. Epehólyag összehúzó hatást a vizsgált vegyületek közül csak a CCK-8-SE mutatott, a nem szulfatált forma csaknem teljesen hatástalan. A CCK-8-SE C-terminális dipeptidjének enzimrezisztens analógja, a szukcinil-(β-fenil-etil)-amin (Suc-PEA) a CCK-8-SE hatását duplájára emelte. Ez nem magyarázható azzal, hogy a Suc-PEA-t közvetlenül felismeri a CCK-8-SE receptora, hiszen egyetlen szulfátészter-csoport hiánya gyakorlatilag hatástalanná teszi az oktapeptidet. Az a legvalószínűbb, hogy a CCK-8-SE enzimes lebontásában fontos szerepet játszó vese metalloproteináz (amely az Asp^{7}-Phe^{8}-NH_2 között hasítja a CCK-t és fragmenseit) aktív helyein meg tud kötődni a Suc-PEA, ezáltal csökken a CCK-8-SE hidrolízis sebessége, ennélfogva kisebb CCK-mennyiség ugyanazt a biológiai hatást idézi elő.
2. A gyomor sósav termelés vizsgálatánál a tetragasztrint találtuk a legrövidebb aktív fragmensnek. A C-terminális tripeptid (H-Met-Asp-Phe-NH_2) csak elenyésző mértékű biológiai aktivitást mutat. Az eddigi térszerkezet vizsgálatok szerint (CD[24] és kétdimenziós NMR[25]) a tetragasztrin a legrövidebb szekvencia részlet, amelynek stabil téralkata van (2. ábra). a Phe és Trp közötti aromás kölcsönhatás egy "β-kanyarulat" ("β-turn") szerkezetet stabilizál. Ez a téralkat szükséges a receptorhoz való kötődéshez. A szukcinil-(β-fenil-etil)-amin, amely még csak dipeptidnek sem nevezhető, hiszen hiányzik a dipeptidekre jellemző terminális amino- és



2. ábra. A tetragasztrin téralkata.
A Trp és Phe közötti aromás kölcsönhatás "β-turn"-konformációt stabilizál

5. táblázat

A CCK, ill. gasztrin fragmensek biológiai hatásai

Vegyület	Biológiai hatás				
	Epehólyag kontrakció % (CCK-8-SE = 100 %)	Gyomor sósav termelés % (Pentagasztrin = 100 %)	Pentagasztrint bontó enzimek gátlása[a]		
			Peptid mennyiség mg	Elbomlott penta-gasztrin %	Enzim-gátlás %
Suc-PEA	200[b]	200[c]	0,1	65	35
H-Gly-Trp-OH	-	-	0,1	0	100
H-Trp-Met-OH	-	-	0,2	0	100
H-Trp-Leu-OH	-	-	1,0	0	100
H-Asp-Phe-NH_2	-	-	0,5	75	25
H-Asp-PEA	-	-	0,1	70	30
Suc-4-nitro-anilid	-	-	0,1	57	43
Suc-4-metoxi-BA	-	-	0,1	32	68
Boc-Trp-Met-Asp-PEA	antagonista	antagonista	-	-	-
Suc-Trp-Met-Asp-PEA	antagonista	antagonista	-	-	-
CCK-1-8-SE	100	agonista, ill. antagonista[d]	-	-	-
CCK-1-8-NS	0,3	100	-	-	-
H-Gly-Trp-Met-Asp-Phe-NH_2	alig mérhető	180	0,1	100	0
H-Trp-Met-Asp-Phe-NH_2	alig mérhető	70	-	-	-
H-Met-Asp-Phe-NH_2	-	0,02	-	-	-

[a] A pentragasztrin enzimes lebomlása 60' alatt 100 %, a 60' után változatlanul maradt pentagasztrint RIA-val mértük vissza.

[b] CCK-8-SE-rel együtt adva.

[c] Pentagasztrinnal együtt adva.

[d] Koncentrációtól függően agonista, ill. antagonista.

karboxilcsoportja és nincs stabil konformációja sem, a tetragasztrin biológiai hatását kétszeresére emeli. A CCK-nál mondottakhoz hasonlóan itt sem közvetlen hatásról lehet szó. Nem a gasztrin receptor, hanem a tetragasztrint a C-terminális peptidkötésnél elhasító enzim köti meg a Suc-PEA-t, ezáltal csökken a TG lebomlás sebessége, az adott mennyiségű TG biológiai hatása tehát nő.

A BOC-Trp-Met-Asp-PEA, bár a TG-vel megegyező téralkatú és nyilvánvalóan megkötődik a gasztrin receptoron, nem agonista, hanem antagonista hatású. Ez azzal magyarázható, hogy az adott biológiai hatás (pl. a sósav termelődés) előidézéséhez nem elég a peptidhormon kötődése a receptorhoz, hanem a peptidben jelen kell lenni a receptor felszínnek speciális kölcsönhatásba lépő csoportoknak is, a TG-ben pl. a C-terminális savamid funkciónak. Ennek hiánya okozza, hogy a BOC-Trp-Met-Asp-PEA a gasztrin kompetitív antagonistája. Érdekes, hogy ugyanez az analóg antagonistája a kolecisztokininnek is, tehát a CCK-receptor is meg tud kötődni. A gasztrin és a CCK-receptor valószínűleg hasonló szerkezetű, hiszen ugyanaz a vegyület kompetitív antagonistaként viselkedik mind a CCK-val, mind a gasztrinnal szemben. A fenti tetrapeptidhez hasonlóan a gyógyszerként ismert proglumid és benzotript szintén kompetitív antagonistája mind a gasztrinnak, mind a CCK-nak, bár hatásuk csak 1-2 nagyságrenddel nagyobb koncentrációban érvényesül, mert kevésbé stabil térszerkezetük miatt gyengébben kötődnek a receptorokon.

3. Az irodalomból ismert,[26] hogy a pentagasztrin (BOC-Gly-Trp-Met-Asp-Phe-NH_2) elsősorban a tüdőben és a vesében bomlik le. Vizsgálatokat végeztünk, hogy tüdőből izolált, a pentagasztrint hidrolizáló enzimkeverék hogyan gátolható pentagasztrin fragmensekkel, ill. analógokkal. A glicil-triptofán egy adott koncentrációban (5. táblázat) szinte teljesen gátolta a bontóenzimeket, a Suc-PEA azonos koncentrációban 35 % enzimgátlást mutatott.

Ezek az adatok arra utalnak, hogy a pentagasztrin enzimes lebontásában legalább két enzim vesz részt. A fragmens analógok közül az Asp-Phe-NH_2 kötést bontó enzimet a szukcinil-metoxi-benzilamid gátolta legjobban.

KÖVETKEZTETÉSEK

Néhány egyszerű biológiai kísérlettel részben bizonyítottuk a bevezetőben fölvetett hipotézisünket. Az eredmények alapján a következő modellt ad-

juk meg a peptidhormonok keletkezésére, hatásmechanizmusára és lebomlására, azzal a fenntartással, hogy a modellt kísérletileg még nem teljesen igazoltuk.

A peptidhormonok prekurzorai a riboszomális fehérjeszintézis során keletkező fehérjék. Ezekből proteinázok hatására adott biológiai aktivitással rendelkező hosszabb-rövidebb polipeptidek képződnek ("peptidhormonok"). Ugyanazon peptidhormon-családban a különböző láncosszúságú polipeptidek eltérő biológiai aktivitásúak, ezért nehéz eldönteni, melyiket nevezzük az adott peptidhormonnak. Így a CCK családban eredetileg az 1—33 tritriakontapeptidet nevezték "a CCK-nak". Később igazolták, hogy ennél mind á 22—33 dodeka-, mind a 26—33 oktapeptid aktívabb, ráadásul az utóbbi (a "CCK-8") fordul elő legnagyobb mennyiségben a központi idegrendszerben.

Joggal nevezhető tehát a CCK-8 is "kolecisztokininnek" és ez esetben az 1—33 a "prekurzor". Még bonyolultabb a helyzet a gasztrin-családban: itt legalább 4 különböző láncosszúságú fragmenst (közöttük a tetragasztrint is) nevezhetünk "gasztrinnak". A metabolizáló enzimek működése viszont nem áll meg a biológiailag aktív peptidhormonoknál, ezek is éppen úgy átmeneti képződmények, mint a kiindulási fehérjék, preprohormonok és prohormonok. A peptidhormonok további enzimes hidrolízisével rövid peptidragmensek képződnek, majd ezek aminosavakra bomlanak, s ezzel zárul a kör: az aminosavakból megindulhat a riboszomális fehérjeszintézis. Maguk az aminosavak is mutatnak biológiai aktivitást: egyrészt mint neurotranszmitterek (glicin, aszparaginsav, glutaminsav stb.), másrészt további enzimes átalakítással neurotranszmitterek keletkeznek belőlük (a glutaminsavból GABA, a tirozinból dopamin, noradrenalin, adrenalin stb.).

Elképzelésünk szerint a viszonylag rövid biológiai felezési idejű kis peptidfragmensek nem tekinthetők teljesen inaktívnak. A tömeghatás törvénye értelmében már egyszerűen a jelenlétük is lelassítja a peptidhormonok enzimes lebontását. A biológiailag inaktív peptidfragmensek farmakológiás dózisban beadva in vivo "lemásolhatják" az eredeti peptidhormon biológiai hatásait, mivel az egyensúlyt az aktív polipeptidek keletkezésének irányába tolják el. (Ezért mutatja a TG a CCK minden hatását.)

Peptidfragmensek vagy ezek analógjai megkötődnek a bontó enzimek aktív centrumán is, kompetitív módon gátolva a peptidhormonok lebomlását. Ez a hatás már kisebb peptidkoncentrációnál is jelentkezhet és az endogén peptidhormon biológiai hatását növeli. Ezért emeli kétszeresére a Suc-PEA mind a vele együtt beadott CCK-8, mind a TG biológiai aktivitását.

Kis peptidfragmensek bizonyos szerkezeti feltételek esetén az eredeti peptidhormonnal ellentétes, antagonista hatást mutatnak. Ilyen pl. a CCK-2-7 hexapeptid-amid,[27] vagy az általunk vizsgált Trp-Met-Asp-(β-fenil-etil)-amid származékok. Ezek a fragmensek viszonylag jól kötődnek az eredeti hormonreceptoron (ezért a peptidhormon kötődést kompetitíve gátolják), de valamilyen szerkezeti hiányosság miatt a receptort nem aktiválják, nem indul el a receptortól jel a sejt belseje felé. Érthető, hogy ezek a peptidfragmensek csak a fiziológiásnál nagyobb koncentrációban bizonyulnak igazán jó antagonistáknak, mivel a receptorhoz az eredeti hormonokkal kb. azonos (de inkább kisebb) mértékben kötődnek, így azonos koncentrációban legfeljebb 50 %-os gátlást tudnak előidézni.

Két hasonló aminosavsorrendű peptidhormon is kompetitív módon gátolhatja egymás megkötődését a metabolizáló enzimeken. Jó példa erre a CCK és az enkefalinok, amelyek egyik bontó enzime ("az enkefalináz") közös, így az enzim aktív helyeiért való versengéssel egymás koncentrációját szabályozni tudják, ami érdekes regulációs lehetőségeket vet fel.

A kis peptidfragmensek eddig felsorolt hatásain kívül más mechanizmusok is elképzelhetők (pl. kötődés a receptoron, de nem a kötőhelyen, hanem máshol; kötődés a metabolizáló enzimek alloszterikus helyein stb.). A modell igazolására és a peptidhormonok hatásmechanizmusának teljes felderítésére irányuló vizsgálatainkat tovább folytatjuk.

* * *

Ezúton szeretnénk megköszönni M. F o d o r Eleonórának az enzim gátlás méréseket.

ÖSSZEFOGLALÁS

A kolecisztokinin és gasztrin kis fragmensei az eredeti peptidhormonnal együtt adva növelik az adott hormonok biológiai hatását. A peptidfragmensek egyrészt az enzimekhez kötődve gátolhatják a proteinázok működését, másrészt nagy koncentrációban adva a peptidhormonok enzimes hidrolízisét a tömeghatás törvénye értelmében gátolják. Mindkét hatás a peptidhormon koncentrációt növeli, ennek köszönhető a biológiai aktivitás megnövekedése. Az eredeti peptidhormonok C-terminális felől történő rövidítése kompetitív antagonista vegyületeket eredményez, ezek természetesen a peptid receptorokon kötődnek meg. Élettanilag antagonista hatású peptidhormonok (pl. enkefalinok és kolecisztokinin) egy közös peptidáz ("enkefalináz" aktív helyeiért versengve kölcsönösen módosíthatják, szabályozhatják egymás koncentrációját.

SUMMARY

Short fragments of cholecystokinin and gastrin increase the biological effects of these peptide hormones administered together with the original peptides. These fragments could prevent the hydrolytic action of proteinases after binding onto the enzymes and, on the other hand, the presence of short peptide fragments in high concentration decreases the enzymic hydrolysis of peptide hormones simply according to the mass effect principle. Both effects of the short fragments increase the endogenous peptide hormone concentration, consequently the biological activity of the peptides. Shortening the original peptide hormones from the C-terminus results in peptide antagonists, these compounds bind to peptide receptors. Peptide hormones with physiologically antagonistic properties (e.g.enkephalins and the cholecystokinin) could compete for the active centre of a common peptidase ("enkephalinase") modifying mutually the concentration of the other peptide.

IRODALOM

1. Deschodt-Lanckman, M., Bui, N. D., Koulischer, D., Paroutaud, P., Strosberg, A. D.: Peptides 4, 71 (1983).
2. Deschodt-Lanckman, M., Strosberg. A. D.: FEBS Letters 152, 109 (1983).
3. Matsas, R., Kenny, A. J., Turner, A. J.: Biochem. J. 223, 433 (1984).
4. Durieux, C., Pelaprat, D., Furnie-Zaluski, M. C., Gacel, G., Begue, D., Menant, I., Rossignol, P., Roques, B. P.: Ann. New York Acad. Sci 1985, 448, 593.
5. Lentzen, H., Palenker, J.: FEBS Letters 153, 93 (1983).
6. Schwartz, J. C.: Trends in Neuroscience, 6, 45 (1983).
7. Malfroy, B., Schwartz, J. C.: J. Biol. Chem. 259, 14365 (1984).
8. Almenoff, J., Wilk, S., Orlowski, M.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 102, 206 (1981).
9. Marks, N., Benuck, M., Berg, M. J., Sachs, L.: Ann. New York Acad. Sci. 308 (1982).
10. De La Baume, S., Yi, C. C., Schwartz, J. C., Chaillet, P., Marcais-Collado, H., Costentin, J.: Neurosci. 8, 143 (1983).
11. Erdős, E. G., Johnson, A. L., Boyden, N. T.: Biochem. Pharmacol. 27, 843 (1978).
12. Lane, A. C., Rance, M. J., Walters, D. S.: Nature 269, 75 (1977).
13. Gorenstein, C., Snyder, S. H.: Life Sci. 2, 2065 (1979).
14. Faris, P. L.: Ann. New York Acad. Sci. 1985, 448, 437.
15. Schiller, P. W., Lipton, A., Horrobin, D. F., Bodanszky, M.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 85, 1332 (1978).

16. Deschodt-Lanckman, M., Bui, N. D.: Peptides 2, Suppl. 2., 113 (1981).

17. Roques, B., Schwartz, J. C., Lecomte, J. M.: Eur. Pat. Appl. EP 38758.

18. Borin, G., Guisti, P., Cima, L.: Life Sci. 33, 1575 (1983).

19. Mumford, R. A., Zimmerman, M., Broke, J., Taub, D., Joshua, H., Rothrock, J. W., Hirshfield, J. M., Springer, J. P., Patchett, A. A.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 109, 1303 (1982).

20. Murthy, L. R., Glick, S. D., Almenoff, J., Wilk, S., Orlowski, M.: Eur. J. Pharmacol. 102, 305 (1984).

21. Weller, H. N., Gordon, E. M., Rom, M. B., Plušček, J.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 125, 82 (1984).

22. Laskowski, M., Jr.: in "Semisynthetic Peptides and Proteins" (Eds: Oxford, R. E., Di Bello, C.) Academic Press, London, 1978. p. 263.

23. Sankaran, H., Bailey, A. C., Williams, J. A.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 103, 1356 (1981).

24. Penke, B., Zarándi, M., Tóth, G. K., Kovács, K., Fekete, M., Telegdy, G., Pham, P. V. C.: Peptides 1982. Proc. 17th Eur. Peptide Symposium, Prague (Eds: Bláha, K., Malon, P.), Walter du Gruyter, Berlin—New York, 1983. p. 569.

25. Pelczer, I., Penke, B., Zarándi, M., Kovács, K.: Biopolymers, in press.

26. Varga L., Fodor E., Holzinger G., Németh J., Balás-piri L., Penke B., Kovács L., Szabó I., Ormai S., Varró V.: Orvostudomány 33, 25 (1982).

27. Martinez, J., Magous, R., Lignon, M. F., Laur, J., Castro, B., Bali, J. P.: J. Med. Chem. 27, 1597 (1984).

NÉHÁNY GONDOLAT AZ ÚGYNEVEZETT MELLÉKREAKCIÓKRÓL*

SCHÖN ISTVÁN, SZIRTES TAMÁS, IVÁNYI GÉZA

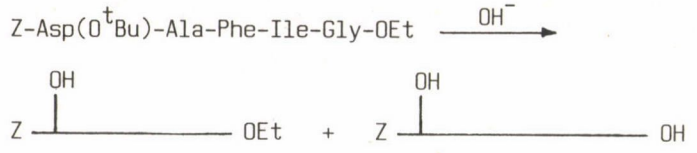
(Kőbányai Gyógyszerárugyár, Budapest, Pf. 27, 1475)

Érkezett: 1985. április 30-án

Az egyértelmű reakciókra törekedő vegyész képzeletvilágát lépten-nyomon szétfeszíti a kémia gyakorlatban tapasztalható sokrétűsége. Ezért mindjárt az elején magyarázatra szorul a címben található "úgynevezett" szó használata. Nevezhetjük-e valamelyiket is melléktermeknek a benzil-bromid és ezüst-nitrit reakciójában képződő salétromossav-észter és nitro-alkán közül?[1] A nemleges válassszal együtt jobb belenyugodni abba a gondolatba, hogy egy szerves kémikus ritkán találkozik egyértelmű reakciókkal, s a párhuzamos és egymást követő reakciókban képződő termékek közül kell általában elkülönítenie a célvegyületet. A nemkívánatos reakciókat a körülmények optimálásával kell visszaszorítania. Ezt a feladatot nem lehet találgatással megoldani. Ehhez sok fáradságra és alapos munkára van szükség. Fel kell deríteni a nemkívánatos termékek szerkezetét, hisz — többek között — ismeretükben rejlik annak a vegyészi munkának a szépsége és varázsa, amely célul tűzi ki nemcsak a reakció optimálását, hanem új reakciók feltárását és esetleges gyakorlati alkalmazhatóságát, vagyis az anyagok kémiai viselkedésének alaposabb megismerését is. Mind a kutatásban, mind a termelésben dolgozó vegyészeket erre hajtja a tudásszomjuk, és erre kötelezi a gazdasági kényszer.

Mi, peptidkémikusok — a szerves kémikusok társadalmán belül — gyakran találkozunk azzal a nézettel, hogy a peptidszintézis egyszerű, unalmas munka, hisz csak védőcsoportot viszünk be, kapcsolunk, lehasítjuk a védőcsoportot, és kezdjük elölről az egészet. Bár ilyen könnyű lenne! De a gyakorlatban ez végtelen leegyszerűsítése a munkánknak, hisz teljesen figyelmen kívül hagyja az egyes aminosavak oldalláncának, magának a peptidkötésnek és

*A Peptidkémiai Munkabizottság ülésén 1984 decemberében elhangzott beszámoló alapján.



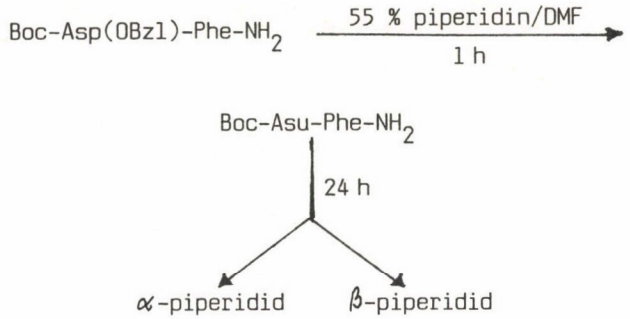
1. ábra. Az aszparaginsav-β-terc-butil-észter lúgérzékenysége (Z = N^{α}-benzil-oxi-karbonil)

a többi funkciós csoportnak a gyakran váratlan és rendkívüli reakciókészségét. Az erre szóló példák az elmúlt fél-egy év gyűjtéséből származnak.

Nehéz fába vágja fejszéjét az a peptidkémikus, aki az irodalomból próbál utánanézni egy mellékreakciónak. Ebben a tekintetben nem teljesek sem a szakkönyvek, sem a kifejezetten mellékreakciókkal foglalkozó közlemények.[2-5] Erre szolgál példaként azoknak a kutatóknak az esete, akik 1984 júniusában a 18. Európai Peptidszimpóziumon beszámoltak arról, hogy — számukra meglepő módon — a timozin-α_1 analógjainak szintézise közben egy aszparaginsav-β-terc-butil-észter egységet tartalmazó peptid-metil-észter lúgos hidrolízisekor lehasadt a terc-butil-csoport...[6] Történt ez éppen húszéves évfordulóján annak, hogy B a j u s z és munkatársai felismerték az aszparaginsav-β-terc-butil-észter lúgérzékenységét (1. ábra).[7]

1981-ben közölték a timozin-α_1 lépésenkénti szintézisét szilárd fázison a piperidinolízissel hasítható N^{α}-(9-fluorenil-metil-oxi-karbonil)-csoport (Fmoc-csoport) alkalmazásával; A beépített négy aszpartil- és hat glutamilegység oldallánci karboxilcsoportját benzil-észter formájában védték.[8] A benzil-aszpartil-egység kivételes lúgérzékenységének és átrendeződésre való hajlamosságának ismeretében[9—11] közös kísérletekben megvizsgáltuk, miként viselkednek ezek a benzil-észterek a piperidinolízis körülményei között.[12] Oldatban és szilárd hordozóhoz kötött modellvegyületekkel egyaránt igazoltuk, hogy az Fmoc—benzil-észter kombináció nem alkalmas peptidek lépésenkénti szintézisére. A 2. ábra az oldatban végzett kísérletek eredményét mutatja be. Amerikai kutatók mégis ezt a védőcsoport-kombinációt választották egy timopoietinfragmens gyűrűs analógjának szintézisére.[13] Nem meglepő, hogy a szintézisük utolsó négy lépésének összhozama csak 10 % volt.[14]

A 18. Európai Peptidszimpóziumon beszámoltak a tetragasztrin oldatban végzett és szilárd fázisú szintéziséről, melynek során az aszparaginsav β-karboxil-csoportját terc-butil-észter formájában védték.[15] A gyantáról am-

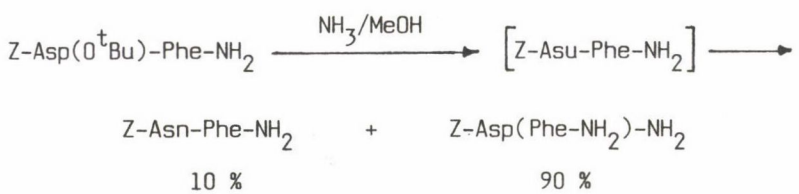


2. ábra. A β-benzil-észter piperidinolízise (Boc = terc-butil-oxi-karbonil, Bzl = benzil, Asu = L-amino-szukcinil)

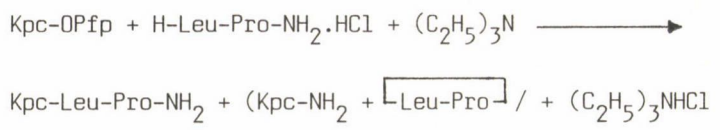
monolízissel hasították le a peptidet. Az aszparaginsav β-észtereinek érzékenységéről már volt szó, bár a β-terc-butil-észter ammóniás hasadását eddig nem írták le. Modellkísérletekben megállapítottuk, hogy — a várakozásunkkal megegyezően — a β-terc-butil-észter ammóniás kezelés hatására lehasad, és a reakcióban túlnyomórészt izoaszparaginil-peptid képződik[16] (3. ábra), amelynek szerkezetét IR-, ^{1}H- és ^{13}C-NMR-spektruma, valamint tömegspektrometriás viselkedése alátámasztja. Azonban sem az olvadáspontja, sem az optikai forgatóképessége nem egyezik meg a más módon szintetizált kontrolléval; így ezen a területen még további munkára van szükség. E tények ismeretében a közleményt visszavonták.

A következő néhány példán az ipari peptidszintézis problémáinak megoldását és a mellékreakciók irodalmazásának nehézségeit mutatjuk be.

Az N^{α}-(benzil-oxi-karbonil)-L-aszparagin és -L-glutamin tionil-kloriddal katalizált észterezési elegyének feldolgozásakor a vékonyréteg-kroma-



3. ábra. A β-terc-butil-észter ammonolízise (Z = benzil-oxi-karbonil, ^{t}Bu = terc-butil, Asu = L-amino-szukcinil)

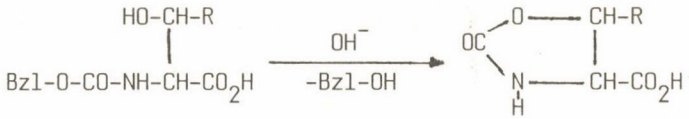


4. ábra. Mellékreakció a TRH-analóg szintézise során (Kpc = 6-ketopipekolinil-2, PfpO = pentafluor-fenoxi)

tográfiás vizsgálat szerint a metil-észter részlegesen átalakul egy apoláros anyaggá. Az irodalom[5] alapos tanulmányozása vezetett rá a helyes útra, mivel kiderült, hogy az oldalláncban levő karboxamidcsoportok savkatalizált alkoholízisét, mint az N-formilcsoport eltávolításának mellékreakcióját, már 1961-ben fölismerték.[17] A melléktermékét végül kontrollvegyületek szintézisével és kromatográfiás összehasonlítással azonosítottuk. A nemkívánatos reakciót úgy küszöböltük ki, hogy az észterezési anyalúgból bepárlás helyett kicsapással izoláltuk a másodterméket.[18]

Egy TRH-analóg szintézise során az utolsó aktív észteres kapcsolás nagyításakor egy olyan melléktermék nagyobb arányú képződését figyeltük meg, amelynek savas hidrolizátuma csak α-amino-adipinsavat tartalmazott az analízis szerint. A szerkezetvizsgálat eredményeinek megfelelően szintetizáltuk, és azonosnak találtuk az aminosav-amiddal (4. ábra).[19] A melléktermék együtt képződött a diketopiperazin-származékkal. A nagyításkor a melléktermék képződése azért növekedett meg, mert a dipeptid-amid-hidroklorid trietil-amin jelenlétében csak lassan oldódott, és eközben a már oldatba került dipeptid-amid részlegesen gyűrűt zárt. A gyűrűzárás során fölszabaduló ammónia viszont gyorsan reakcióba lépett a később hozzáadott aktív észterrel. A nemkívánatos reakciót végül úgy sikerült jelentősen visszaszorítani, hogy az aktív észter és a dipeptid-amid-hidroklorid hűtött szuszpenziójához részletekben adagoltuk a trietil-amint. Mivel a felszabaduló dipeptid-amid acilezési reakciója sokkal gyorsabb, mint a gyűrűzárásé, melléktermék alig képződik.

Az N-(benzil-oxi-karbonil)-L-szerin-(terc-butil-éter)-metil-észter lúgos elszappanosításának vékonyréteg-kromatográfiás ellenőrzésekor megfigyeltük, hogy a reakcióelegyből szinte azonnal eltűnik az előző reakcióból szennyezésként visszamaradt N-(benzil-oxi-karbonil)-L-szerin-metil-észter, de — várakozásunkkal ellentétben — nem N-(benzil-oxi-karbonil)-L-szerinné, hanem egy erősen apoláris termékké alakul át. Hasonló átalakulást figyel-



5. ábra. A Z-Ser-OH (R = H) és Z-Thr-OH (R = CH_3) átalakulása lúgos közegben (Z = benzil-oxi-karbonil, Bzl = benzil)

tünk meg a treoninszármazékkal is. Modellkísérletben N-(benzil-oxi-karbonil)-L-szerint 2 mol/mol lúggal reagáltattunk azonos körülmények között, és gyors reakcióban ugyanahhoz a poláris anyaghoz jutottunk, mint az előbb említett szennyező észter elszappanosításakor.[18] Miközben folyamatban volt a vegyület diciklohexil-ammóniumsójának szerkezetvizsgálata, az irodalomban[5] rábukkantunk egy közleményre, amelyben egy 2-oxazolidon-származék képződését írták le a szerin foszgénnel aktivált gyűrűs anhidridjéből (Leuchs-anhidrid).[20] A termékre vonatkozó adatokat, amellyel eddigre a mi poláris anyagunk azonosnak bizonyult (5. ábra), a Chemical Abstracts alapján gyűjtöttük tovább. Így találtunk rá egy más szempontból általunk is ismert közleményre,[21] amelyben S t a b i n s k y és munkatársai leírták a már akkor is régóta ismert és most általunk "újrafölfedezett" reakció preparatív alkalmazását egy tuftszinanalóg szintézisére.

Az előző néhány példával talán sikerült rámutatni a peptidszintézis és az irodalmazás mindennapi problémáira, és sikerült eloszlatni a félreértést a peptidkémia egyhangúságáról.

ÖSSZEFOGLALÁS

A peptidkémiai mellékreakciók irodalmazása nehéz, fáradságos munka, mivel sem a szakkönyvek, sem az összefoglaló közlemények nem teljesek ebben a tekintetben. Ezért nem meglepő, hogy konferenciákon és közleményekben időnként beszámolnak egyes nemkívánatos reakciók "újrafölfedezéséről". Ez a közlemény néhány ilyen példán kívül összegzi a szerzők megfigyeléseit és tapasztalatait, amelyeket az aminosavszármazékok és peptidek szintézise során szereztek az utóbbi időben (pl. izoaszparaginil-peptid képződése β-terc-butil-aszpartil-származék ammonolízisekor; aminosav-amid részleges képződése egy aktivált aminosavszármazékból, amelynek ammóniaforrása az acilezendő dipeptidamid nemkívánatos gyűrűzárási reakciója). Beszámolnak a felismert nemkívánatos reakciók visszaszorítási és kiküszöbölési lehetőségeiről is.

SUMMARY

During designing the syntheses of various oligopeptides and even amino acid derivatives, peptide chemists meet enormous difficulties in searching the known undesired reactions and by-products. Neither textbooks, nor reviews are quite complete in this respect. That is why oral and written reports on "rediscoveries" of known data are not too surprising feature of conferences and papers. We present here some representative examples, including our latest findings during the syntheses of amino acid derivatives and peptides (e.g. the formation of isoasparaginyl peptide during the ammonolysis of a β-tert-butyl-aspartyl derivative; the partial conversion of an activated amino acid to amide, where the source of ammonia is the undesired ring closure reaction of a dipeptide amide to be acylized).

IRODALOM

1. Szántay Cs.: Elméleti szerves kémia, 3. kiadás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984. p. 176.
2. Kisfaludy, L.: "Peptides 1978", szerkesztők: Siemion, I. Z. és Kupryszewski, G., Wroclaw Univ. Press, Wroclaw, 1979. p. 25.
3. Kisfaludy, L.: "Perspectives in Peptide Chemistry", szerkesztők: Eberle, A., Geiger, R. és Wieland, T., Karger, Basel, 1981. p. 58.
4. Bodanszky, M., Martinez, J.: Synthesis, 5, 333 (1981).
5. Bodanszky, M., Martinez, J.: "The Peptides", szerkesztők: Gross, E. és Meienhofer, J., Academic Press, New York, 1983., 5. kötet, p. 111.
6. Birr, C., Krueck, I.: "Peptides 1984", szerkesztő: Ragnarsson, U., Almquist and Wiksell Int., Stockholm, 1984. p. 447.
7. Bajusz, S., Lázár, T., Paulay, Z.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 41, 329 (1964).
8. Colombo, R.: J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, 1012.
9. Bernard, S. A.: J. Cell. Comp. Physiol., 54, Suppl. 1., 195 (1959).
10. Hanson, R. W., Rydon, H. N.: J. Chem. Soc. (C) 1964, 836.
11. Schön, I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 109, 219 (1982).
12. Schön, I., Colombo, R., Csehi, A.: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983, 505.
13. Heavner, G. A., Tjoeng, F. S., Doyle, D.: "Peptides 1984", szerkesztő: Ragnarsson, U., Almquist and Wiksell Int., Stockholm, 1984. p. 465.
14. Heavner, G. A.: személyes közlés.
15. Theodoropoulos, D., Cordopatis, P.: Abstracts, 18. Európai Peptidszimpózium, Djurönäset, 1984. p. 25.
16. Schön I.: nem közölt adatok.

17. Sondheimer, E., Semenaro, R. J.: J. Org. Chem. 26, 1847 (1961).

18. Iványi G., Schön I.: nem közölt adatok.

19. Szirtes T.: nem közölt adatok.

20. Saito, T.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 37, 624 (1964).

21. Stabinsky, Y., Fridkin, M., Zakuth, V., Spirer, Z.: Int. J. Peptide Protein Res. 12, 130 (1978) és a benne levő hivatkozások.

AZ ŐRLÉSTECHNIKA FEJLŐDÉSE FÉL ÉVSZÁZAD ALATT*

BEKE BÉLA

Érkezett: 1985. május 16-án

1. BEVEZETÉS

Az őrlési műveletek gazdasági jelentőségét elegendő egy számmal jellemezni: a világ villamos energia termelésének kb. 3 %-át őrlőmalmok fogyasztják el, ez a szám hosszú évek alatt is csak kis ingadozást mutat. Visszatekintésem kiindulópontjául pedig célszerű a 30-as évek közepét választani, a nagy gazdasági válság fordulópontján az őrléstechnika fejlődésében stagnálás, nyugalmi állapot vehető észre: a 20-as évek konjunktúrájában az őrlőmalmok kapacitását túlméretezték, a jelzett időszakban kibontakozó fegyverkezési hajsza fejlesztést nem követelt, kapacitás sem volt rá, így újabb lendület csak a háborút követő években figyelhető meg.

Az őrlőberendezések kapacitásában, energiafogyasztásában és a termékkel szemben támasztott minőségi követelményekben a cementgyártás kiemelkedő helyet foglal el, a teljes őrlési energiafogyasztásnak világszerte kb. negyedét veszi igénybe, de pl. az NSZK-ban vagy Franciaországban ez az arány jóval nagyobb. Fő berendezései kezdettől fogva és napjainkban is a golyós malmok, a háborút követő és különösen az energiakrízis óta pedig a száraz eljárás. A következőkben legtöbb szó erről esik.

Nem hallgatható el T a r j á n Gusztáv akadémikus 10 év előtti tanulmányának megemlítése, ő az őrlés kérdését az ércelőkészítés erősen eltérő szemszögéből és a nedves eljárás hangsúlyozásával tárgyalta.[1]

Előadásom három főfejezetre bontható: a 30-as évek közepén fennálló helyzet jellemzése, majd a 40-es—50-es és a 60-as—70-es években elért ha-

*A Vegyipari Gépészeti és a Szilikátkémiai Munkabizottságok 1984. november 30-i együttes — Beke Béla 75. születésnapja alkalmából tartott — ünnepi ülésén elhangzott előadás nyomán.

ladásra. Mindhárom időszakra külön kerül bemutatásra az elméleti kutatómunka, a járatos malomszerkezetek leírása és az őrlési technológia fejlődése.

2. ŐRLÉSTECHNIKA A 30-AS ÉVEK KÖZEPÉN

2.1. Őrléselmélet

Nagy szellemi energiákat lekötő és merőben meddő viták folytak az aprítás alaptételeként tekintett és még a múlt századból származó, egymásnak ellentmondó Rittinger-féle "felületi" és a Kick-féle "térfogati" (1867, ill. 1885) "elméletek" igazolására.

A törés bekövetkezésének feltételéül szolgáló és ma is elfogadható elméleti alapok: Griffith elmélete (1921), mely kimutatta, hogy a törés tovaterjedéséhez a test belsejében egy mikrométer nagyságrendű szakadóhossz, az ún. Griffith-hosszúság elengedhetetlen, már ismert volt, másrészt az akkoriban újnak számító Smekal-féle hibahely elmélet volt a megfontolások alapja. Smekal megállapította, hogy a test belsejében mindenkor jelen levő szakadások, rácshibák magyarázzák, hogy a törés az elméleti erőszükségletnél 2-3 nagyságrenddel kisebb erőhatásra is végbemegy.

Az őrlési finomság vizsgálatára szitákat használtak és a finomsági előírások kb. az R(0,09) = 5—20 %-nak feleltek meg, ami az őrlemény túlnyomó hányadának szemcseméret-eloszlásáról semmiféle tájékoztatást sem ad. Andreasen ülepítési eljárása a 20-as évektől már ismert volt, és bár üzemi bevezetésre hosszadalmassága miatt nem került, de megadta a lehetőséget a szemcseméret-eloszlás módszeres vizsgálatára. Két eloszlásfüggvény vált elterjedtté: a Gaudin—Schuhmann-féle (1926—1940) (GS eloszlás) és a Rosin—Rammler—Sperling-féle (1933) (RR) eloszlás. Mindkét képlet empirikus és két állandót tartalmaz, az egyik egy jellemző szemcseméretet ad meg, a másik az eloszlás szórására utal. Megfelelő abszcissza és ordinátalépték alkalmazásával mindkettő egyenesen ábrázolható, de az eloszlás statisztikai jellemzőinek kiszámítása divergenciára vezet.

Az őrlés időbeli végbemenetelére, az őrléskinetikára Aljavdin állított fel formailag az RR képlettel analóg képletet, amely egyetlen szemcseméretre vonatkoztatott maradék időfüggvényét írja le.

Ebben az időben végezte Rebinder a felületaktív anyagoknak őrlést segítő hatására vonatkozó alapvető kísérleteit, de ezek csak később váltak általánosan ismertté.

Az e fejezetben leírtak bőséges és kritikai taglalása megtalálható 1963-ban megjelent monográfiámban.[2]

2.2. Malomszerkezetek

Naske 1925-ben megjelent könyve[3] bemutatja az első háború időszakának sokféle malomszerkezetét, a 30-as évek derekán már csak kevés élte túl az elavulást.

Számban és kapacitásban messze kimagasló jelentőségűek a golyós malmok. A golyós malmokat az iparba már a múlt század végén bevezették, éspedig rövidebb, nagyobb átmérőjű malmokat az előőrlésre és hosszabb, kisebb átmérőjű "csőmalmokat" az utóőrlésre. Legfontosabb fejlemény ez időben e kettő egyetlen többkamrás malomban való egyesítése. E rendszerint háromkamrás, kamránként csökkenő méretű golyókkal és cilpebszekkel feltöltött malmok képezik az időszak legkorszerűbb nagyüzemi berendezését, amelyhez már kialakultak a ma is használt fogaskoszorús és koaxiális hajtóművek. Az időszak legnagyobb teljesítményű malmainak főmérete 2,0—2,2 m Ø, 10—12 m dobhossz száraz és nedves eljárásra egyaránt. R(0,09) = 5—10 % finomság mellett 10—15 t/h kapacitás volt elérhető 300—450 kW hajtómotorral.

A golyós malmok mechanikájának alapvető összefüggései már ismertek voltak. A golyós malmokra vonatkozó tudományos kutatómunka kezdetei 1904-re nyúlnak vissza, amikor egy szabadalmi vita kapcsán Fischer átlátszó homlokfalú modellmalmában felismerte a golyók parabolikus röppályáját.[4]

A golyómozgás parabolikus röppályájának, a katarakt működésnek teljes elméletét, beleértve még a golyókopásra vonatkozó első képleteket is, Davis már 1920-ban közzétette. A golyó visszacsúszásának, a kaszkád-működésnek törvényeit Uggla 1930-ban vezette le. A golyóméretnek a szemcseméretthez rendelésére Starke 1925-ben adott meg egyszerű képletet. A golyós malmok elméletére vonatkozó fontosabb ismeretek tekintetében utalok 1981-ben angol nyelven megjelent monográfiámra.[5]

A 30-as években tűnt fel a piacon, főként lágyabb anyagok finomőrlésére a görgős malmok első képviselője, a Loesche-malom, a már korábban is ismert ingás malmok (Raymond, Bradley) továbbfejlesztése. Ugyancsak a 30-as években találkozunk a hasonló elvű golyóscsapágy malommal, amelyet főleg szénőrlésre használnak.

Ebben az évtizedben tűntek fel a verőlapátos, másként ventillátormalmok, egyelőre néhány t/h teljesítménnyel, ezek lettek a széntüzelésű villa-

mos erőművek ma használatos legelterjedtebb szénőrlő malmai, természetesen sokszoros kapacitással.

Igen nagy finomságok elérésére, szakaszos őrlésre és néhány kg-os adagokra feltűnnek a rezgőmalmok is, amelyek mechanikájára vonatkozó vizsgálatait Bachmann csak 1940-ben tette közzé.

2.3. Őrlési technológia

Az uralkodó szerepet betöltő többkamrás golyós malmok nyílt folyamatban, egyszeri átfolyással érik el a kívánt finomságot. A finomság szűk határok között az adagolás változtatásával szabályozható. Vannak próbálkozások körfolyamatos rendszerekkel is, de a vedres elevátoros keringetésű, akkor még ellenlapát nélküli szélosztályozókkal csak mérsékelt finomság és kis teljesítmény érhető el.

Őrlőszárításra statikus szélosztályozóval kapcsolt, légáram kihordású körfolyamatos kapcsolások használatosak, közepes őrlési finomságra, viszonylag rövid golyós malommal, görgős malommal, ingás, verőlapátos malmokkal. Ilyen berendezéseknél a keringető ventillátorok energiafogyasztása a malom energiafogyasztása felét is meghaladhatja.

3. FEJLŐDÉS A 40-ES ÉS 50-ES ÉVEKBEN

3.1. Őrléselmélet

A sok évtizedes Rittinger—Kick vitát Bond zárta le az ismert "harmadik" elméletével (1952). Mindhárom elmélet egyetlen szemcseméretttel számol, legyen ez a halmaz 80 %-os, vagy az RR képlethez igazodó 63,2 %-os áthulláshoz tartozó szemcsenagyság. Charles (1957), de egyidejűleg Holmes és Svensson is tovább finomítva a problémát egy n kitevő bevezetésével az őrlemény szemcseméret-eloszlására is utal (Schuhmann, 1960); a "negyedik" elméletnek az első három speciális esete. Saját vizsgálataimmal megállapítottam, hogy e negyedik elmélet is csődöt mond a folyamat agglomerációs szakaszában, ezért az eloszlás variációs tényezőjének számításba vételét javasoltam.[2]

A szemcseméret-eloszlásra Svensson három állandót tartalmazó képletet javasolt (1955), amely kiküszöböli a GS eloszlás 100 % fölé vivő hibáját, és magában foglalja mind a GS, mind az RR eloszlást. A szovjet való-

színűségszámítási iskola elméletileg kívánta a kérdést megoldani. Kolmogorov (1941) és Rényi (1950) az aprózódást homogén folyamatnak feltételezve levezették a lognormális eloszlás képletét, amellyel az eloszlás valamennyi jellemzője ellentmondásmentesen kiszámítható. De a folyamat valóságban nem homogén, a továbbaprózódás az elért állapottól nem független, ezért a kiszámított jellemzők (pl. a fajlagos felület) a valóságtól erősen eltérnek. Ennek kiküszöbölését szolgálja a 0--∞ határok helyett egy fiktív felső határra való renormálás (Fáy—Zselev 1960), tehát ugyancsak egy harmadik állandó bevezetése.

Európában legjobban elterjedt az RR eloszlás, a cementgyártás tapasztalatai szerint nyerslisztre, cementre egyaránt legjobban ez felel meg.

A szemcsanagyságot logaritmusával megadva sikerült az RR eloszlás két állandójának világos statisztikai értelmezést adnom: a képletben szereplő jellemző szemcsenagyság az eloszlás modusa, a másik állandó a statisztikai szórás reciprok értékéből egy állandó szorzóval adódik.[2] E kérdéskomplexum a [2] alatti monográfiában részletesen fel van dolgozva.

Az őrléskinetika terén figyelemre méltóak Heywood vizsgálatai (1950—52), a szemcseméret-eloszlás időbeli változását térbeli ábrázolásból megadva rámutatott a folyamatnak igénybevételtől és anyagtulajdonságtól függőségére, magyarázatot adva a sűrűségfüggvény kettős maximumára. A folyamat mélyebb megismerésére Hüttig az általa őrlési függvénynek nevezett függvényeket javasolta, amelyek az eloszlás szemcseméret és idő szerinti deriválásával az anyagi jellemzőkre is rámutatnak (1952).[2]

Az őrlési finomságnak az energia túladagolásakor való leromlására, az agglomerációra már a 40-es—50-es években felfigyeltek. Papadakis megállapította és képletbe foglalta, hogy az egyedi behatások túl nagy energiája a folyamatot átfordítja, az őrlemény durvulni kezd (1960). E kérdés további vizsgálata során az agglomeráció fellépése és a szemcseméret-eloszlás szórásának változása között egyértelmű összefüggést sikerült felfedeznem: a folyamat lelassulását, az őrlési effektus leromlását a szórás növekedése jelzi.[2, 6]

Rebinder már említett, még a 30-as években végzett kutatásaiban — eredetileg vízöblítéses mélyfúrásnál — felületaktív anyagok ezrelékes mérvű adagolásával morzsolást, őrlést nagymértékben előmozdító hatását észlelte. Götte kimutatta a vizsgálatokat száraz őrlésre kiterjesztve (1952), hogy az anyagi szemcsék belsejében fennálló erőegyensúly a felületen megbomlik, a felület/tömeg viszony növekedésével a szemcsék közelítésével a szabaddá váló felületi erők újbóli összenövést eredményeznek.[2] A telítetlen

felületi erők lekötését szolgálják az "őrlési segédanyag" néven bevezetett felületaktív adalékok. Az ötvenes évek kezdetétől egyre mélyrehatóbban vizsgálták ezeket a mechanokémia körébe eső jelenségeket.

3.2. Malomszerkezetek

Továbbra is a golyós malmoké az uralkodó szerep. A gazdasági fellendülés éveiben egyre nagyobb egységeket építenek, 1950-re általános a 2,5—2,6 m Ø, 1960-ra a 3 m, a cementőrlő kapacitás 1950-ben kb. 25 t/h, a hajtómotor kb. 750 kW, 1960-ban 35 t/h, ill. 1000 kW. Európában az 50-es években még egyeduralkodó a nyílt folyamatú háromkamrás malom L/D = 5—6 viszonnyal. A háborús években nyert tért az USA-ban — szemben az Európában dogmaként kezelt nyílt folyamattal — a körfolyamatos cementőrlés, először túlságosan rövid, de azután L/D kb. 3—3,5 napjainkig is általános értékkel. A körfolyamatos rendszer Európában csak az ötvenes évek végén terjedt el. Előfeltétel volt a hatásos szélosztályozók bevezetése. A finomság és szelektivitás fokozására az osztályozókba beépítették a forgó ellenlapát koszorút, amely utóbb csőtengelyes megoldással és változtatható fordulatszámú második motorral menet közbeni szabályozást is lehetővé tett. Még újabb fejlemény a külső keringetésű, az osztályozót körülölelő finomleválasztó ciklonos elrendezés.

A golyós malmok elméletét is tovább vizsgálták. Joisel a katarakt működésnél számításba vette a szomszédos golyók egymást toló, a parabolikus röppályát torzító hatását (1951—52), Rose monográfiájában pedig a dimenzióanalízis eszköztárát alkalmazta (1958).

A malomátmérőhöz, a szemcseméretthez és őrlési finomsághoz megfelelően megválasztandó őrlőtestméretre Razumov már 1947-ben javasolt egyszerű képletet, amelyben az őrlendő szemcse mérete nem szerepel! Az őrlendő anyag tulajdonságait és a malom üzemviszonyait is figyelembe vevő, ma is elterjedten alkalmazott képletet Bond javasolta (1958). E kérdések részletes taglalása megtalálható 1981-ben megjelent angol nyelvű monográfiámban.[5]

A golyós malmokkal analóg működésűek az őrlőtestek nélkül vagy csak kevés számú nagy golyóval feltöltött nagy átmérőjű rövid malmok (D/L = 5—6), ún. autogén őrlés. Ezek napjainkban az ércőrlésben túlnyomó szerephez jutottak, közepes őrlési finomság érhető el.

A görgős malmok kapacitása is nagymértékben növekedett, és megjelentek más cégeknek a Loesche-malmoktól csak szerkezeti kialakításban különböző gyártmányai is.

Fokozott tért nyertek egyre növekvő méretekkel főként erőművi szénőrlésre az ütközéses őrlés készülékei is. Ezek elméletét Rumpf kiváló tanulmánya foglalja össze. Ismertetése [5] alatt.

Igen nagy finomságú őrlésre már találkozunk a folyamatos üzemű rezgő malmokkal és sugármalmokkal is, ezek kifejlődése és elméletük kidolgozása már a következő időszakra esik.

3.3. Őrlési technológia

Az L/D = 3—4 karcsúságú körfolyamatos malom uralkodó szerepet nyert, időszerűvé vált a folyamat elméleti feldolgozása is.

Az átfolyó és kinyerhető anyagmennyiségek arányára laboratóriumi módszerekkel Tuncov már a 30-as években javasolt nedves ércőrlésre rekurziós képletet. A Rittinger és Aljavdin képletek alapján Razumov elméleti megfontolásokkal lényegében a Tuncov-féle képletekhez jutott (1949).

Az átfolyó és kinyerhető mennyiségek arányára, fajlagos felületekkel számolva Tanaka dolgozott ki diagrammatikus eljárást (1957—1961). A Rittinger- és Rosin—Rammler képletekből kiindulva én vezettem le az átfolyó és kifolyó anyagfolyamok mennyiségi kapcsolatát (1958).[2]

Az eddigiek az osztályozó ideális működését, egyetlen szemcseméretnél való tökéletes leválasztást tételeznek fel. A valóságos helyzetet, az osztályozó Tromp-görbéjének menetét szemcseközökre felbontva lehet számításba venni, kontroll a minden szakaszra azonos körbenjárási tényező. E hosszadalmas számítást egyszerűsíti az őrléstechnikába Broadbent és Callcott által bevezetett mátrixalgebra (1956). Az egyes szemcseközök aprózódásának méreteloszlását háromszögmátrixszal, a Tromp-görbét diagonálmátrixszal leírva az egyes anyagfolyamokat vektorként kapjuk (Brown, 1959).

A körfolyamatos őrlés teljes témaköre részletes feldolgozásban [2] alatti monográfiámban van összefoglalva.

4. FEJLŐDÉS A 60-AS ÉVEK ÓTA

4.1. Őrléselmélet

Az őrléselmélet terén a fejlődés forradalmi felgyorsulását hozták magukkal a néhai Rumpf professzor által a karlsruhe-i egyetemen kifejlesztett iskola és az általa 4—5 évenként megrendezett aprítási szimpóziumok

(1962: Frankfurt, 1966: Amszterdam, 1971: Cannes, 1975: Nürnberg, 1980: Amszterdam). Az öt szimpózium az aprítás minden vonatkozását elmélyedt matematikai megalapozással, kiváló műszerezettséggel, alapos és költséges kísérletekkel dolgozta fel. A szimpóziumok teljes anyaga közzétételre került,[7–11] ezekből tájékozódás nyerhető az időszerű kérdésekről, a tudomány állásáról. Rumpf el nem múló érdeme, hogy az ő fellépése előtt az egyes kutatók egymásról alig tudva dolgoztak témáikon, ő volt az, aki a világszerte folyó kutatásokat egységes tudományággá forrasztotta össze. Rumpf korai halása után szerepét Schönert professzor vette át.

A szimpóziumok vaskos köteteinek tartalmi ismertetése messze meghaladja egy ilyen történeti ismertetés kereteit. Inkább csak felsorolom a tárgyalt főbb témaköröket:

Egyedi aprítás és a törés végbemenetele, energetika, őrléskinetika, keverékek őrlése, mechanokémia, de mindenekfölött a folyamatok matematikai modelljei és ezzel a számítástechnika bevezetése. Anélkül, hogy ez rangsorolást jelentene, néhány előadás mégis felemlítést érdemel.

Az egyedi aprítás kérdésével és általában az aprítási művelet tudományos megalapozásával Rumpf foglalkozott az I. szimpózium bevezető előadásában,[7] a kérdés további vizsgálata a II. szimpózium anyagában található (Rumpf et al.),[8] Schönert és Steier megállapították a mikrométeres nagyságrendben az apríthatóság határát, ezután az anyag megszűnik rideg lenni és mikroplasztikussá válik.[10] A ridegség tehát nem abszolút, hanem méretfüggő tulajdonság.

Az aprítás energetikájával, a művelet vélelmezett és erősen vitatható hatásfokával a II. szimpóziumon több előadás is foglalkozott (Rose, Hiorns, Hukki).[8] A gyakorlat részére használható értelmezést Stairmand adott,[10] ez az egyedi és kollektív (üzemi) aprítás energiafogyasztásának viszáma. Az őrlés hatásfokára vonatkozó felfogásomat a II. szimpóziumon hozzászólás formájában adtam elő, részletesen pedig az Acta Technicában van kifejtve.[12]

Az őrléskinetika egyenletének legelfogadottabb alakja Austin és Klimpeltől származik (1964, 1967),[8] ahol külön van választva a törési és kiválasztási függvény. Golyós malmok kinetikájában hazánkban a közelmúltban Verdes a momentumok módszerével jutott új eredményekre.[13]

Anyagkeverékek őrlésének, a kétféle anyag kölcsönhatásának lehetőségeit Tanaka taglalta,[7] erről magyar szerzőtől monográfia is megjelent.[14]

Az őrlési segédanyagok alkalmazása és a mechanokémia mélyreható elemzése (aktiválás, részecske kölcsönhatás, anyagszerkezeti változások) Ju-

hász és Opoczky monográfiájában van összefoglalva.[15] Az őrlési folyamat leromlása és a szemcseméret-eloszlás szórása közötti kapcsolatra vonatkozó korábbi felismerésemet Opoczky lényegesen továbbfejlesztette: két fokozatot állapított meg, a szórási minimum elérést követően az lassan emelkedik, eközben a diszperzitás, bár csökkenő effektivitással, de tovább növekszik. Ezt a fizikai folyamatot aggregációnak nevezi, és ez az üzemi malmok tartományába esik, majd a diszperzitás csökkenése következik be a szórás rohamos növekedésével. Ez a szorosan vett agglomeráció, amely már fizikokémiai jelenség.[16]

A golyós malomban való axiális mozgási sebesség hosszmenti eloszlásfüggvényével részletesen foglalkoztak a Cement folyóiratban sorozatosan közzétett tanulmányaikban Kafarov és Verdian.

A különböző igénybevételek hatásosságát vizsgálva Schönert a tiszta nyomó igénybevétel előnyös voltát mutatta ki, és ezzel teljesen új őrlési technológiára tett iránymutató javaslatot.

4.2. Malomszerkezetek

Ezt az időszakot a malomteljesítmények rohamos növekedése jellemzi, aminek az olajsokk vetett véget. A fejlődés a 70-es évek elejére elérte az 5,5 m Ø-t, L/D = 3—3,5 viszonnyal, kétkamrás kivitelben, a cementteljesítmény 170—200 t/h, a hajtómotor a 7000 kW-ot közelíti. A páncélozás csonkakúp alakú elemekből van kialakítva. A nagy egységek építési és gépészeti beruházásban egyaránt tekintélyes megtakarítást tesznek lehetővé.[5]

Az óriás méretek a hajtásban is reformot követeltek, megjelent a piacon a kis periódusszámú, a malomköpenyt körülvevő gyűrűs motor, tirisztoros, eddig ki nem használt fordulatszabályozási lehetőséggel.

Az általánosan elterjedt körfolyamatos rendszert kerüli meg az F. L. Smidth cég "minipebs" néven forgalomba hozott kétfokozatú malma, ahol a sorbakapcsolt finomőrlő malom 4—8 mm-es cilpebszekkel van feltöltve.

Rohamos javulást értek el az őrlőtestek és páncélzat anyagának megválasztásával, a Ni—Mo ötvözésű acéllal a korábbi 1000 g/t kopás 50 g/t-ra volt redukálható, az üzemidő megsokszorozásával. A kopás ideje katarakt igénybevételnél az őrlőtest súlyával (d^3), kaszkádnál felületével (d^2) arányos, különböző szerzők 2,5—2,8 kitevővel számolnak. Az optimális őrlőtestösszetétel még kutatási téma.[15]

Szárítóőrlésnél a nagy tömegű szárítógáz beömlésére a csapágy furata szűk, újabban a beömlőoldali nyakcsapágy helyett csúszósarus megoldást alkalmaznak.

Görgős és ütköztetős malmoknál is figyelemreméltó a nagy teljesítmény. Görgős malmoknál az említett kopásálló ötvözetekkel, ütközéses őrlésnél egyoldali csapágyazással, gyors lapátcserével érik el a hosszú üzemidőt.

Az igen nagy finomságot biztosító, kisebb kapacitású malmok a rezgő malmok, még nagyobb finomságra a sugármalmok. Ezek elméleti vonatkozásai Rose[7] és Mori[7] munkáiban találhatók. Az igen nagy finomságú osztályozás készülékei közül úttörő az Alpine "mikroplex" osztályozója. Hasonlókat már mások is gyártanak.

4.3. Őrlési technológia

A golyós malmos őrlésnél minőségi fejlődéssel nem találkozunk. A legújabb törekvések a körbejárási tényező, tehát az adagolás és osztályozás beállításának optimalizálására irányulnak. Ennek legfőbb nehézsége a recirkuláció finomságának on-line folyamatos mérésének megoldatlansága. A körfolyamat optimalizálásának a számítástechnika módszereivel való megoldása és bevezetése soron levő feladat.

Külön szót kell ejteni a golyós malom—görgős malom versenyéről. Egyértelműen bizonyított, hogy a görgős malommal kb. 20 %-os energiamegtakarítás érhető el. Nyersőrlésnél ezt az ipar már tudomásul vette, napjainkban több nyersmalom készül görgős, mint golyós rendszerrel. Más a helyzet a cementőrlésnél. A szokásos légáramkihordás más, finomhiányos szemcseméret-eloszlást ad, és ezt igen nehéz a cement kötési és szilárdulási követelményeihez beállítani.[18] Újabb kísérletek a görgős malom körbejáratására is serleges elevátorral dolgoznak.[19] Bár a golyós malmoknál adódó és bevált szemcseméret-eloszlás így biztosítható, a szemcsék eddig nem vizsgált morfológiája zavart okozhat. A görgős malmok térnyerése a cementőrlés területén napjaink időszerű és átütő sikerrel kecsegtető problémája.

Meg kell említeni a Schönert által javasolt, tisztán nyomó igénybevételt alkalmazó [17] alatt említett módszert, amely már félüzemi kísérleti stádiumban van.

ÖSSZEFOGLALÁS

Szerző áttekinti az őrlési műveletek fejlődését, a minőségi igények növekedését, az őrlőberendezések kapacitásának alakulását a cementiparban az 1930-as évektől egészen napjainkig.

Bemutatja az őrlemények szemcseméret-eloszlását leíró összefüggéseket, és elemzi az egyenletességi tényező változását.

SUMMARY

A survey is presented of the development of the grinding operations, of the increase of the qualitative demands and of the variations of the capacities of the grinding machines in the cement industry from the thirties up to the present.

Correlations describing the distributions of the grain sizes of the ground products are given and the variations of the factor of university analyzed.

IRODALOM

1. Tarján G. (1972): BKL Bányászat 105, 554—561.
2. Beke, B. (1963): Aprításelmélet. Akadémiai Kiadó.
   (1964): Principles of Comminution. Akadémiai Kiadó.
3. Naske, C. (1926): Zerkleinerungsvorrichtungen und Mahlanlagen.
4. Fischer, H. (1904): Z. VDI 437—441.
5. Beke, B. (1981): The Process of Fine Grinding. Akadémiai Kiadó.
6. Beke, B. (1961): Építőanyag 13, 241—252.
   (1962): Revue des Matériaux de Construction 558—559.
7. Symposion Zerkleinern. Verlag Chemie-VDI Verlag (1962).
8. Zerkleinern. Dechema Monographien Band 57 (1967).
9. Zerkleinern. Dechema Monographien Band 69 (1972).
10. Zerkleinern. Dechema Monographien Band 79 (1976).
11. European Symposium Particle Technology (1980), Preprint A—B.
12. Beke, B. (1973): Acta Techn. Acad. Sci. Hung. 75, 23—33.
13. Verdes S. (1982): Kandidátusi disszertáció.
14. Reményi, K. (1966): Investigation on Grindability of Limestone and Rock-Salt Mixture. Akadémiai Kiadó.
15. Juhász A. Z., Opoczky L. (1982): Szilikátok mechanikai aktiválása finomőrléssel. Akadémiai Kiadó.
16. Opoczky, L. (1977): Powder Technology 17, 1—7.
17. Schönert, K. (1979): Zement—Kalk—Gips 32, 1—9.
18. Schauer, S. (1977): Zement—Kalk—Gips 30, 576—578.
19. Feige, F. (1983): Zement—Kalk—Gips 36, 628—632.

A SZAKASZOS ŐRLÉS FORMÁLIS KINETIKÁJÁNAK DETERMINISZTIKUS MODELLJE*

TKÁČOVÁ KLÁRA, PAHOLIČ GÁBOR

(SZTA Bányászati Intézete, Csehszlovákia)

Érkezett: 1985. május 16-án

Az őrlési technológia gazdaságos vezérlése és a szilárd anyagok őrölhetőségének prognózisa egy megfelelő matematikai modell felállításától függ, amely az őrlési rendszerbe befektetett energia (őrlési összmunka) és az őrlés hasznos munkája közti összefüggést fejezi ki:

$$w = f(W), \qquad (1)$$

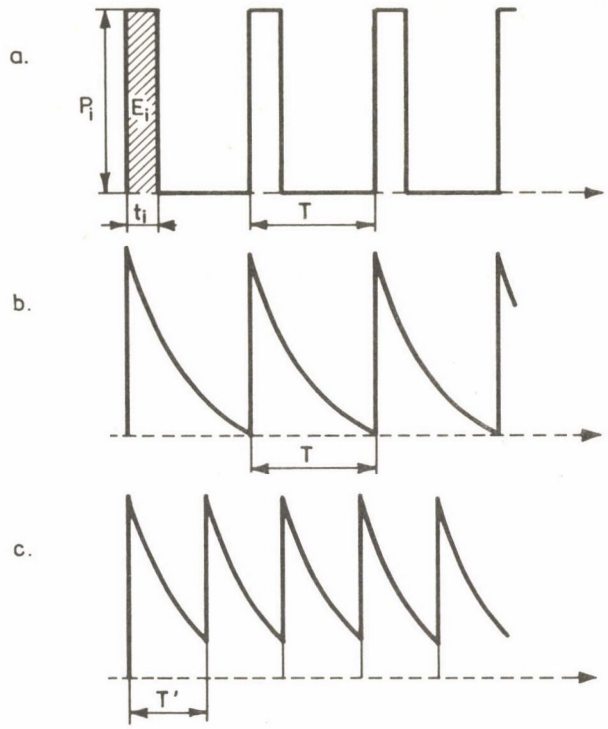
ahol a $w = P \cdot t$, miközben P — az energiaforrás teljesítménye, t — az őrlőrendszerre való hatásának ideje, w — az őrölt anyag tulajdonságával szemben támasztott követelményektől függően definiált hasznos munka. Ha pl. a kívánt eredmény a szemcseméret csökkenése, a hasznos munkát mint felületi munkát definiáljuk ($w = \gamma \cdot \Delta S$), ha viszont a reakciókészség növelése a cél, akkor a hasznos munkát az őrölt anyag belső energiatartalmának növekedésével definiáljuk ($w = H^* - H$), ahol a H^* az aktivált anyag energiatartalmát jelöli.

Előadásunkban a Szlovák Tudományos Akadémia Bányászati Intézetében folyó kutatási munka egy részét kívánjuk bemutatni, amely egy általános matematikai modell felállítására vonatkozik, és a szakaszosan működő őrlő rendszerbe befektetett energia átalakulását írja le.

A befektetett és a hasznos munka közti függvényt az őrlő rendszerben végbemenő energiaátvitel és energiadiszipáció mechanizmusa határozza meg. A periodikus-impulzusos energiaátvitel a modellfelépítés kiinduló pontja.[1—3]

Az energiaátvitelt az őrlő anyagra az őrlő testek periodikusan ismétlődő impulzusai közvetítik. Ezek rugalmas feszültségi teret idéznek elő az őrlemény szemcséiben. Az idealizált periodikus-impulzusos hatást (1. a) ábra)

*Az MTA Vegyipari Gépészeti és a Szilikátkémiai Munkabizottságok 1984. november 30-i együttes ünnepi ülésén elhangzott előadás.



1. ábra. A periodikus-impulzusos energiaátvitel sémája szakaszos őrlésnél. a) idealizált impulzusos energiaátvitel, b) az energiaakkumuláció és az átalakulás folyamata, c) a rugalmas relaxáció megnövekedett frekvenciánál P_i — az impulzus teljesítménye, t_i — a periódus aktív része, E_i — az impulzus energiája, T — a periódus időtartama, T' — a periódus lerövidült időtartama

egy perióduson belül egy aktív t_i és egy üres $T-t_i$ részre lehet felosztani. Az aktív részek összege az anyag valódi terhelésének ún. belső ideje

$$t_b = \frac{t_i}{T} \cdot t, \tag{2}$$

ahol az 1/T kifejezés a rendszer frekvenciáját fejezi ki.

A befektetett energia szemcséhez eljuttatott részét a következő összefüggéssel fejezhetjük ki:

$$W_b = \sum_{j=1}^{J} P_{ij}\, t_b = \sum_{j=1}^{J} E_{ij}\, \frac{t}{T}, \tag{3}$$

ahol a P_{ij} a j-edik impulzus teljesítménye, E_{ij} a j-edik impulzus energiája és J az impulzusok száma.

A befektetett energia függ az energiaforrás teljesítményétől, a rendszer frekvenciájától és a periódus aktív részének nagyságától. Figyelembe kell venni emellett azt a tényt, hogy az energiaforrás teljesítménye nemcsak az impulzusok nagyságát (P_{ij}) növeli, hanem a rendszer frekvenciáját is.

Az előzőkben körvonalazott perióduson belül az őrölt anyag átalakul (1. ábra). Az átalakulás sok formában valósulhat meg, pl. mint hőfelszabadulás, repedés képződés, kémiai reakció, rugalmas relaxáció, diszlokációk képződése stb. Ezek mind befolyásolják az anyagra gyakorolt terhelés hatékonyságát, a befektetett energia eloszlását hasznos és felhasználatlan részre. Mindegyik átalakulási formához sajátos idő tartozik és az átalakulás tényleges útját a rugalmas relaxáció és a többi átalakulási forma idejének aránya határozza meg. A befektetett energiának azt a részét tekintjük felhasználatlannak, amelyik hő és rugalmas relaxáció formájában szabadul fel. Az impulzusok teljesítményének és frekvenciájának növelésével egy olyan állapot érhető el (1. c) ábra), amikor az üres szakaszokban nem valósul meg a rugalmas feszültség teljes relaxációja. Ez kedvező teret nyit a maradandó strukturális változások létrejöttéhez, melyek a tartósan kötődött energia hordozói a szemcsékben.

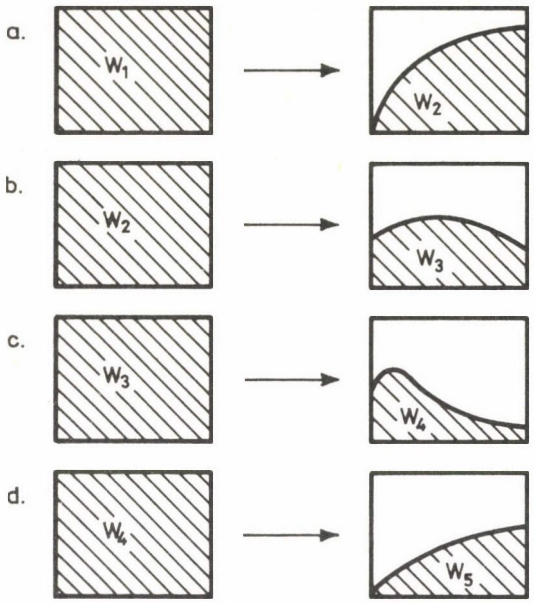
Az energia átvitelét és diszipációját az energiaforrástól a mért eredményig, bizonyos egyszerűsítés mellett, négy fázisra lehet felosztani. Minden fázisban a közölt energia hasznos és felhasználatlan részre oszlik. Az eloszlás jellegét a fázisban fellépő mechanizmusok határozzák meg.

1. Energiaforrás W_1 — őrlőtestek W_2 (2. a) ábra)

Az energia eloszlás jellegét egyaránt meghatározzák a malom nyugalmi helyzetéből való kimozdulás és a villamos és mechanikai energiaveszteségek.

2. Őrlő testek W_2 — őrlemény W_3 (2. b) ábra)

Ebben a fázisban kerül kifejezésre mind az a körülmény, amely az impulzusos energiaátvitelt módosítja. Gondolunk itt a homogenizáció kedvező befolyására az őrlés kezdeti szakaszában, ill. azokra a kedvezőtlen hatásokra, amelyek a szemcse finomulásával lépnek fel (pl. aggregáció és agglomeráció a száraz őrlés esetében).



2. ábra. Az energia eloszlás jellege az egyes fázisokban
a) energiaforrás W_1 — őrlő testek W_2
b) őrlő testek W_2 — őrlemény W_3
c) őrlemény W_3 — tartós energia kötődés W_4
d) tartós energia kötődés W_4 — mért eredmény $W_5 = w$

3. Őrlemény W_3 — tartós energia kötődés W_4 (2. c) ábra)

Mivel az energia a szilárd szemcsék szerkezetében igen sokrétű alakban kötődhet meg, nehéz pontosan meghatározni az eloszlás jellegét. Az említett átalakulási formák minősítése alapján és irodalmi adatok[4] felhasználásával feltételezhető a W_4 jellegű eloszlás is.

4. Tartós energia kötődés W_4 — mért eredmény $W_5 = w$ (2. d) ábra)

Az őrlés folyamán az őrleményben tartósan kötött többletenergia és a kísérlet során mért "hasznos munka" között információveszteséggel kell számolnunk, mely a W_5 jellegű eloszláshoz vezet. Az információveszteség lehetséges okai pl. mérési hiba, a "hasznos munka" definiálása, az őrlés és mérés között eltelt időben végbement egyéb átalakulási folyamatok stb.



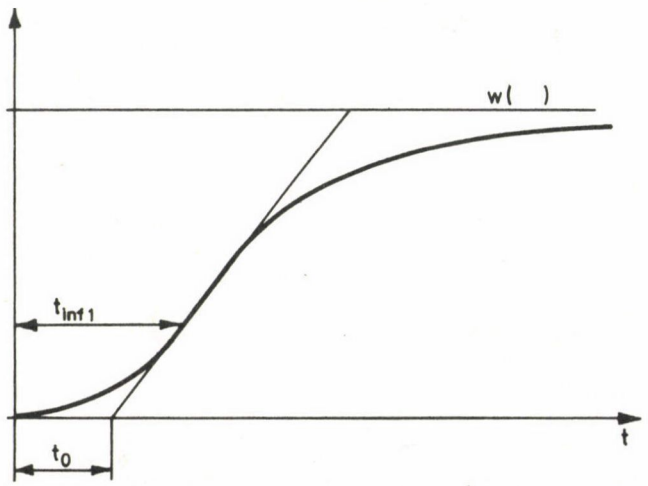
3. ábra. Az energia eloszlás alakulása az energiaforrástól a mért eredményig

Az energiaátvitel egyes fázisait az köti össze, hogy az előző fázis "hasznos" energiája a következő fázis "bemenő"-energiája. Így az energiaátvitel az energiaforrástól a hasznos munka mért értékéig a következő módon alakul (3. ábra). Az ábrák értelmében az eredmény egy szigmoid alakú görbe, amit a kísérleti adatok is igazolnak.[1]

A szigmoid alakú görbék matematikai leírása mind determinisztikus, mind sztochasztikus modellek segítségével lehetséges. Munkáinkban[1, 3, 5] a determinisztikus eljárás lehetőségeit tanulmányoztuk. Ezen belül részletesen vizsgáltuk az állandó együtthatós, másodfokú differenciálegyenlettel való modellezést:

$$L \frac{d^2w}{dt^2} + R \frac{dw}{dt} + \frac{w}{C} = P. \qquad (4)$$

A paraméter illesztés módszerével kiválasztható a megfelelő megoldástípus, aminek a segítségével a következő mennyiségek számíthatók (lásd 4. ábra):



4. ábra. A (4) modellegyenlet fontosabb jellemzőinek ábrázolása

w_∞ — a hasznos munka aktuális határértéke,

t_o — az átvitel által előidézett késés,

$t_{inf\ 1}$ — az optimális energiaátvitelt jellemző időpont, amikor a hasznos munkát képviselő jellemző képződése eléri a maximális sebességet.

A kísérleti anyag feldolgozásából és a mért adatok értékeléséből kitűnt, hogy az $R/(\sqrt{LC})$ kifejezés egy konstans mennyiséget ad, tetszőleges energiafottás teljesítmény mellett, így az őrlemény fajlagos térfogatára (V) vonatkoztatva az $R/(\sqrt{LC})$ kifejezés az őrlemény fajlagos ellenállását jellemzi.[5, 6] Hét, eltérő szilárdsági jellemzőkkel rendelkező ásványi anyag vizsgálatával igazoltuk a következő kísérleti összefüggést:

$$R/(\sqrt{LC}) = K_o + Kf_D. \tag{5}$$

Az (5) egyenletben a K_o és K konstansok az őrlés hasznos munkájának megállapítási módjától függenek. Az (5) egyenlet és az R, L, C együtthatók közötti korrelációs összefüggések[5] alapján, egyetlen malmon kívül mért szilárdsági jellemző segítségével felállítható a (4) modellegyenlet és az adott anyag őrölhetősége előre jelezhető.[6] Ennek a módszernek a tanulmányozása azonban még további kísérleti munkát igényel.

Kísérletileg igazoltuk, hogy a (4) modellegyenlettel analóg módon használható a (6) egyenlet is, melyben az őrlés "külső" ideje (t) a paraméter és az energiaforrás teljesítménye (P) a független változó

$$L\frac{d^2w}{dP^2} + R\frac{dw}{dP} + \frac{w}{C} = t. \tag{6}$$

A (6) modellegyenlet segítségével az optimális teljesítmény P_{infl} és a folyamat vezérlésének további mennyiségei határozhatók meg. Ahhoz, hogy a (6) modellegyenlet csak a teljesítményből eredő összefüggéseket tükrözze, egy olyan rövid t "külső" időt kell választani paraméterként, amikor még nem lépnek fel az energiaátvitel és energia-diszipáció mechanizmusában jelentős változások. Ebből kifolyólag a szakaszos üzemű őrlésre levezetett (6) modellegyenlet hasznos kiindulópontja lehet a folyamatos őrlés modellezésének.

Jelölések

C — együttható,

f_D — a dinamikus szilárdsági együttható (Protodjakonov),

L — együttható, s,

P — az energiaforrás teljesítménye, W,

R — együttható,

t — az őrlő rendszerre való energiahatás ideje, s,

w — hasznos munka, J.

ÖSSZEFOGLALÁS

Szerzők a periodikus-impulzusos energiaátvitel alapján levezetik a szakaszos őrlés formális kinetikájának modelljét, mely egyúttal jó kiinduló-pont lehet a folyamatos őrlés modelljéhez. Leírják az energia átvitelét és disszipációját az energiaforrástól az őrlési folyamat mért eredményéig.

SUMMARY

The model of the formal kinetics of the discontinuous grinding is developed by the authors on the basis of the periodical impulse-based energy transfer. The model may serve at the same time also an adequate starting point gor the model of the continuous grinding. The transfer and dissipation of the energy from the energy source up to the measured result of the grinding procedure is described in detail.

IRODALOM

1. Tkáčová, K.: Zdrobňovanie a aktivácia v úprave a spracovani nerastov, VEDA vydavatel'stvo SAV, Bratislava 1984.

2. Ljachov, N. Z., Boldyrev, V. V.: Izv. SO AN SSSR, serja chimičeskich nauk, 5, 1982, 12, s. 3.

3. Tkáčová, K., Paholič, G.: Model'noje opisanije formal'noj kinetiky prevraščenija raboty izmel'čenija. In: Banícke listy, mimoriadne číslo, 1984, VEDA Bratislava s. 50.

4. Boldyrev, V. V.: O mechanochimiji neorganičeskich tverdych veščestv. In: Banícke listy 8, 1983, s. 15.

5. Števulová, N., Tkáčová, K., Hoomanová, I.: Experimental'naja proverka matematičeskoj modeli formal'noj kinetiky prevaščenija raboty izmel'čenija. In: Banícke listy, mimoriadne číslo, 1984, VEDA, Bratislava, s. 59.

6. Števulová, N., Tkáčová, K., Paholič, G.: Ispol'zovanije obščej matematičeskoj modeli kinetiky prevraščenija raboty izmel'čenija dl'a prognoza izmel'čajemosti. In: Baníske listy, mimoriadne číslo, 1984, VEDA, Bratislava, s. 67.

A SZÉN MINT IPARI NYERSANYAG

című akadémiai ankét előadásai

(1984. november 1—2.)

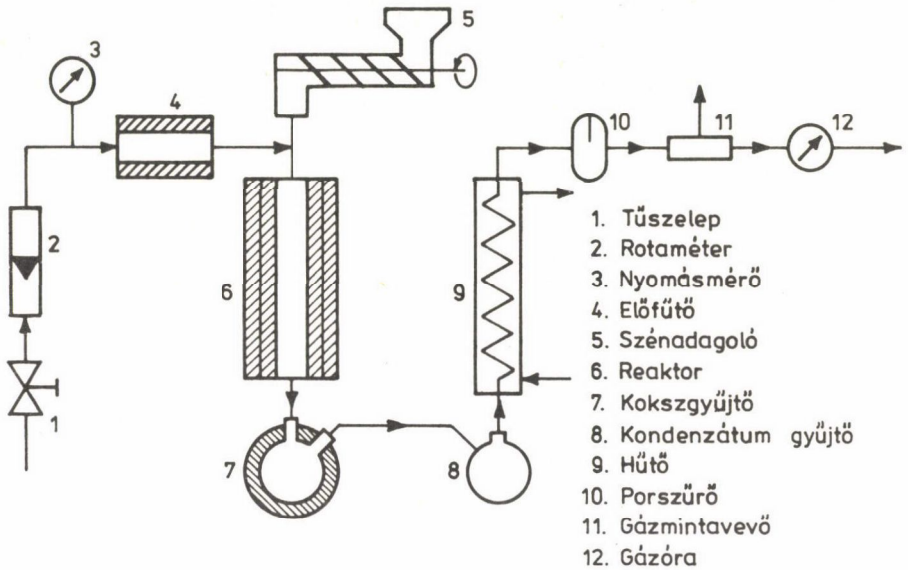
MAGYAR BARNASZENEK ÉS LIGNITEK GYORSPIROLÍZISE*

GYÖRGY ISTVÁN*, FÖLDIÁK GÁBOR**, SZEBÉNYI IMRE**, TAKÁCS PÁL***, SZÉCHY GÁBOR**

(*MTA Izotópintézete, Budapest 1525, Pf. 77; **BME Kémiai Technológia Tanszék, Budapest 1521, Budafoki út 8.; ***Központi Bányászati Fejlesztési Intézet, Budapest 1525, Pf. 83)

Az energiahordozók közül egyre nagyobb mértékben kell támaszkodnunk azokra a nagy mennyiségben rendelkezésre álló, gyengébb fűtőértékű fiatal szenekre, amelyeket gépi bányaműveléssel kis szemcseméretű porszenek formájában hoznak a felszínre, s amelyek sok esetben számottevő kéntartalmúak. Fűtőgáz, nagy fűtőértékű és lehetőleg kis kéntartalmú koksz, valamint finomítható — esetleg kőolajkiváltó — kátránytermék előállítása céljából már több olyan technológiát kidolgoztak, amely gyorspirolízist használ szénfajták nemesítésére (pl. Garrett-, Kellogg-, Csuhanov-, ORC-eljárás). Közös jellemzőjük, hogy a porszeneket nagy $[10^3—10^4$ K/s] felfűtési sebességgel és általában rövid tartózkodási idővel folyamatos üzemben termikusan bontják. E többé-kevésbé igazolt technológiák létezése ellenére a széngyorspirolízis folyamatok részleteit még annyira sem ismerik, mint a kőolajtermékeket. Csak a 70-es évek végén kezdték rendszeresen vizsgálni — laboratóriumi körülmények között — a gyorspirolízis során végbemenő folyamatokat, éspedig főként a jelentős barnaszén-vagyonnal rendelkező országokban, pl. a Szovjetunióban, az USA-ban, Ausztráliában és az NDK-ban. E vizsgálatok azonban elsősorban a szénösszetétel és a gáztermék-képződés összefüggéseinek felderítését célozták.[1—4] Jóval kevesebbet tudunk a kátrány- és kokszképződés mechanizmusáról, a széntípus, a kísérleti körülmények, a hozamok és a termékek kémiai jellegének összefüggéseiről.

*A Műszaki Kémiai Bizottság, a Hőenergetikai Bizottság, a Kőolaj- és Petrolkémiai Munkabizottság, valamint a Bányászati Kémiai Bizottság együttes ülése. A kézirat érkezése: 1985. május 30.



1. ábra. Gáz hőhordozós gyorspirolízis berendezés vázlata

KÍSÉRLETI RÉSZ

E kérdések tanulmányozására, és nem kevésbé a magyar szénfajtáknak a gyorspirolízis sajátságos kísérleti körülményei közötti viselkedésének jobb megismerésére először az MTA Izotóp Intézetében helyeztünk üzembe laboratóriumi gyorspirolízis berendezést (1. ábra). A készülék folyamatos betáplálással, óránként mintegy 100 g szárított, 0—100 μm szemcseméretű szénpor gyors felhevítését biztosítja előmelegített inertgáz (N_2) hőhordozóval. A 2 m fűtött hosszúságú kvarccsőreaktorhoz változtatható hőmérsékletű kokszgyűjtő csatlakozik, amelynek hőmérsékletét

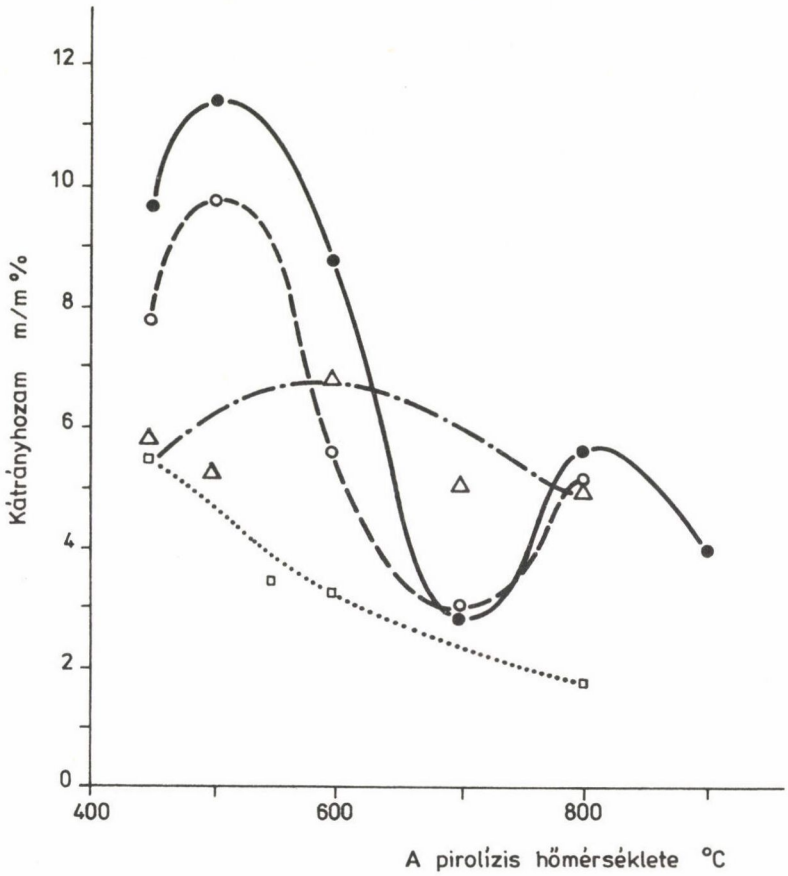
- pl. 400 ^{o}C-ra szabályozva a kátrányt folyamatosan átdesztillálhatjuk, vagy
- a reaktoréval azonos hőmérsékletre fűtve alkalmas a nagy reakcióidők melletti hőbontás vizsgálatára, s végül
- szobahőmérsékleten tartva a kokszgyűjtő hőmérsékletét, a pirolízis reakcióidejét a szénpor reaktorbeli tartózkodási idejével (kb. 5 s) vehetjük azonosnak.

A berendezés segítségével négy magyar barnaszén, ill. lignit hőbontását tanulmányoztuk (1. táblázat). Ebben a munkában a kátrány keletkezésével és a kokszképződés folyamataival kapcsolatos tapasztalatainkat ismertetjük,

1. táblázat

A vizsgált szenek és hamuk elemzési adatai

Adat	Egység	Szénfajta			
		Tatabánya	Dudar	Borsod	Várpalota
A szenek elemzési adatai					
A^d	%	7,8	10,8	16,6	16,3
V^d	%	47,3	54,0	42,9	44,6
Q_s^d	MJ/kg	27,37	26,34	22,29	22,85
Q_s^{daf}	MJ/kg	29,69	29,67	26,71	27,29
C_t^d	%	68,7	65,1	57,2	57,8
H_t^d	%	4,9	5,1	3,3	4,0
N^d	%	1,1	0,5	0,9	1,0
O^d	%	13,2	13,6	16,7	15,5
S_t^d	%	4,3	4,9	5,3	5,4
S_p^d	%	0,5	0,1	1,0	1,6
S_{sa}^d	%	0,1	0,1	0,4	0,2
S_c^d	%	3,6	3,1	4,2	4,2
S_v^d	%	3,7	4,7	3,9	3,6
Hamuelemzés					
SiO_2	%	24,2	4,6	28,4	21,0
Al_2O_3	%	12,9	4,3	11,2	13,3
Fe_2O_3	%	7,3	1,5	11,5	15,6
CaO	%	17,2	33,2	16,9	17,3
MgO	%	5,3	6,5	3,6	4,6
K_2O	%	0,7	0,1	0,7	0,9
Na_2O	%	1,7	0,7	0,8	0,8
SO_3	%	24,1	46,0	22,0	23,2



2. ábra. Kátrányhozam (száraz szénre vonatkoztatva) a pirolízis hőmérséklete függvényében, 400 °C-os utókigázosítással (gáz hőhordozós pirolízis). Szenek: —●— Dudar, —○— Tatabánya, .–△.– Borsod, ..□.. Várpalota

külön figyelmet szentelve a kéntartalom alakulásának, amelyre világszerte egyre szigorúbb környezetvédelmi és műszaki előírások vonatkoznak.

A 2. ábrán négy magyar barnaszén, illetve lignit kátrányhozamát mutatjuk be a pirolízis hőmérséklete függvényében. A kátrányképződés küszöbhőmérséklete 350—400 °C. A hozamok 400—600 °C hőmérsékleten érnek el maximumot, majd rohamosan csökkennek; a maximális hozamok megközelítik, de általában nem érik el a lassú felhevítéssel végzett, szabványos Fischer-, ill. Heinze-lepárlás hozamát, mely utóbbi a dudari, tatabányai, borsodi, ill. várpalotai szénre 17, 13, 10, ill. 5 %. A maximális hozam annál nagyobb, minél idősebb a barnaszén, minél nagyobb a bitumen- és minél kisebb az oxigén-

2. táblázat

Borsodi szén és pirolizátumainak elemzési adatai
(száraz állapotra vonatkoztatva)

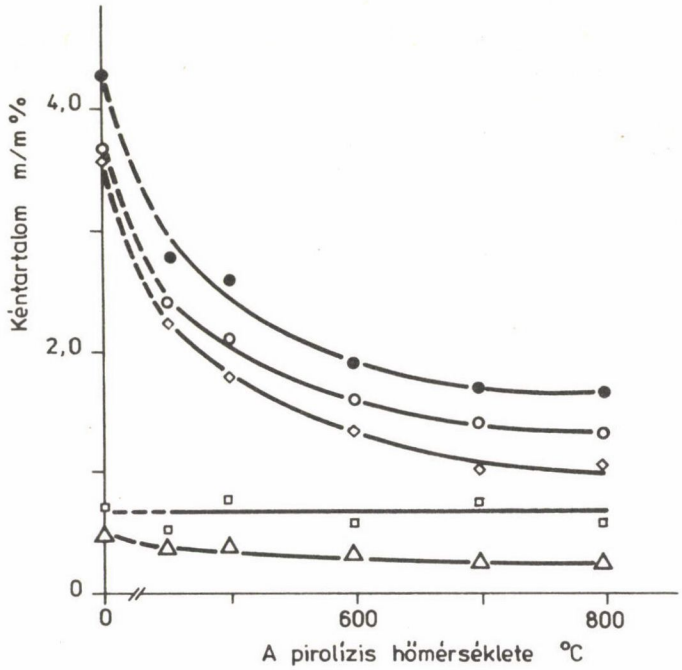
A pirolízis hőmérséklete ^{o}C	Hamu A^{d} %	Illó V^{d} %	Égéshő Q_{s}^{daf} MJ/kg	C_{t}^{d} %	H_{t}^{d} %	S_{t}^{d} %
Szén	16,6	42,9	26,71	57,2	3,3	5,3
450	25,4	30,1	29,50	59,1	3,2	4,3
500	21,5	26,6	29,33	60,4	2,8	4,5
600	24,7	24,3	29,58	63,3	2,6	4,2
700	25,2	18,2	31,88	64,3	2,1	3,9
800	26,2	12,6	33,14	66,5	1,7	3,5

tartalma. A szénültebb tatabányai és dudari szénnél kisebb helyi maximum jelentkezik a hozamokban 800 ^{o}C hőmérséklet környezetében is.

A hőmérséklet növekedésével előtérbe kerülnek a kátrány másodlagos bomlási folyamatai, amelyek a hozamok csökkenését okozzák. Ezzel egyidejűleg a kátrány jellege is változik, amint azt extrakciós, kromatográfiai és FTIR-spektroszkópiai vizsgálatokkal kimutattuk:[5]

- csökken a fenoltípusú, ill. a bázikus komponensek hozama (pl. tatabányai szénnél 450 ^{o}C-tól 800 ^{o}C-ig 25 %-ról gyakorlatilag 0 %-ra);
- növekszik az aromás-poliaromás vegyületek relatív hozama;
- erősen csökken a kátrány maltén /aszfaltén aránya;
- mintegy 650—700 ^{o}C fölött valamennyi vizsgált szénnél a kátrány aszfalténes jellege válik uralkodóvá.

Áttérve a kokszképződés folyamatainak vizsgálatára, példaképpen bemutatjuk egy borsodi barnaszén pirolízisével, 400 ^{o}C-os utókigázosítással kapott pirolizátumok elemzési adatait (2. táblázat). Az illó-, a hidrogén- és a kéntartalom csökken, a fűtőérték és a karbontartalom növekszik a hőmérséklettel. A 800 ^{o}C-on kapott félkoksz kéntartalma mintegy egyharmadával kisebb, a fűtőértéke pedig 25 %-kal nagyobb, mint a kiindulási szénmintáé.

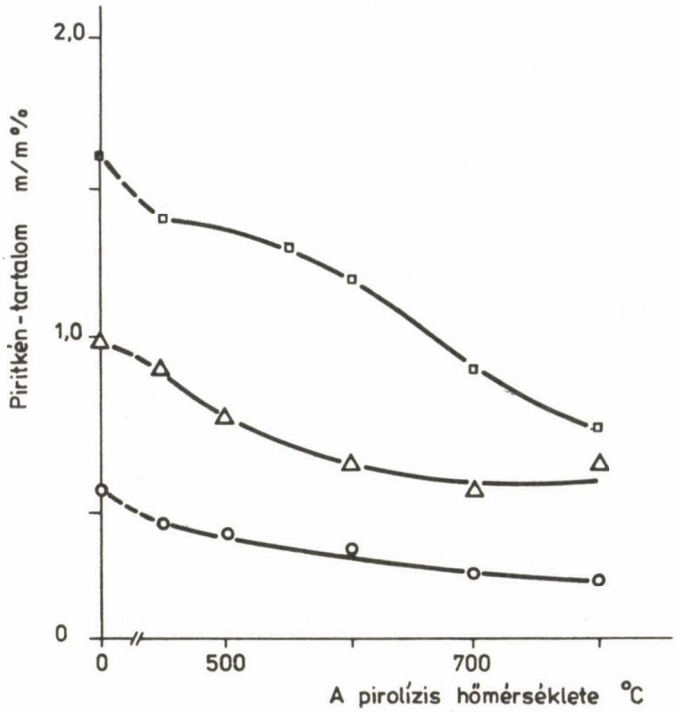


3. ábra. Kéntípusok konverziója (száraz szénre vonatkoztatva) tatabányai barnaszén különböző hőmérsékletű (°C) gyorspirolízise során (gáz hőhordozós pirolízis). Vivőgáz: N_2, 127 normál-l/h

● teljeskén, c S^d_t;
○ szerveskén, c S^d;
△ piritkén, c S^d_p;
◇ éghetőkén, c S^d_c;
□ hamukén, c S^d_a, ahol c a kokszhozam (tömeghányad).

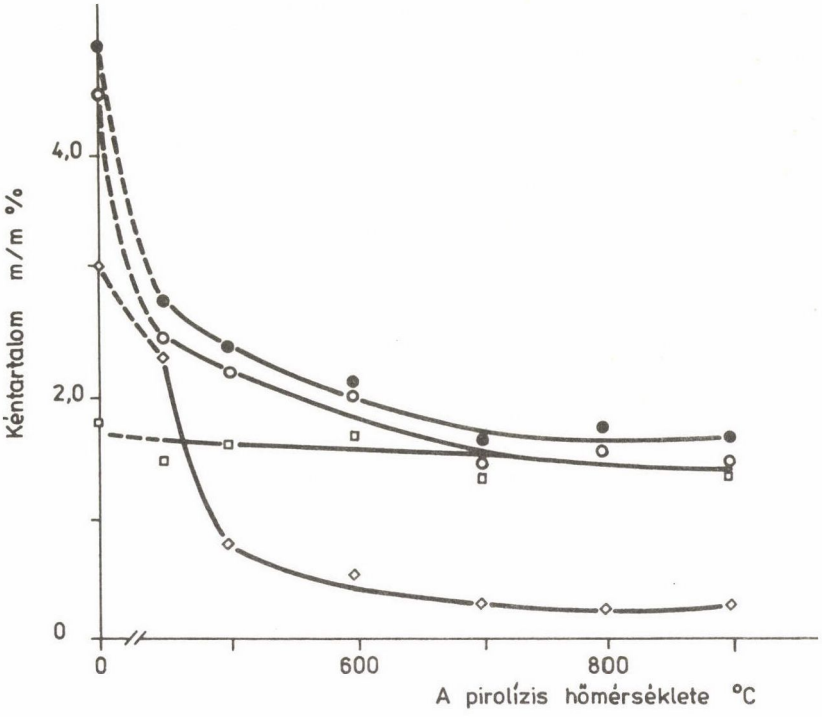
Részletesen vizsgáltuk, hogyan alakulnak át a kéntartalom egyes jellemző összetevői különféle szenek hőbontásakor, milyen kísérleti körülmények kedveznek a nagy fűtőértékű és kis kéntartalmú koksz képződésének.

A 3. ábrán a különféle kéntípusok átalakulását mutatjuk be a gyorspirolízis hőmérséklete függvényében, 400 °C-os utókigázosítás esetén, a kiindulási tatabányai szénminta százalékában. A szén 800 °C-ra való hevítésekor a rövid, néhány másodperces reakcióidő mellett a teljes kéntartalom 63 %, a szerveskéntartalom 68 %, az éghetőkén-tartalom pedig 72 % konverzióval alakul át. A pirit bomlása már viszonylag alacsony hőmérsékleten, 450 °C-on mérhető konverzióval megy végbe (4. ábra). Hasonló tendenciát tapasztaltunk az egyes kéntípusok átalakulását vizsgálva a borsodi barnaszén és különféle lignitek pirolízise során is.



4. ábra. Piritkén-tartalom az eredeti szenekben és a pirolízis szilárd termékében (száraz állapotra vonatkoztatva). A pirolízis 400 °C-os utókigázosítással történt.
Szenek: □ Várpalota, △ Borsod, o Tatabánya

A piritben kötött kén a szenek szervetlenkén-tartalmának döntően fontos részét alkotja, a teljes kéntartalmat tekintve pedig a szervesanyagban kötött kéntartalommal egyenrangú szerepet játszik. A piritkéntartalom csökkenését minden esetben sztöchiometriai mennyiségű szulfidkén keletkezése kíséri. Mivel termoanalitikai vizsgálatok[6] szerint a pirit bomlásának küszöbhőmérséklete mintegy 600 °C, feltételezhető, hogy esetünkben nem a pirit egyszerű termikus bomlásáról van szó, hanem a pirit és az organikus szénmátrix bomlástermékei között lejátszódó reakcióról. Az átalakulás hőmérsékletfüggéséből számított aktiválási energia értéke (34 ± 5 kJ/mol) csak mintegy a 25 %-a a tiszta pirit termogravimetriás vizsgálatából kapott aktiválási energiának (126—138 kJ/mol). Mivel a pirit a szénben elkülönült fázist alkot, az aktiválási energia kis értéke esetünkben diffúzió által vezérelt reakcióra utalhat.



5. ábra. Kéntípusok konverziója (száraz állapotra vonatkoztatva) dudari barnaszén különböző hőmérsékletű gyorspirolízise során. Vivőgáz: N_2, 127 normál-l/h.
Jelmagyarázatot lásd a 3. ábrán!

A dudari szén egyes kéntípusainak átalakulását bemutató görbék (5. ábra) a tatabányai szénéhez hasonló tendenciát tükröznek. Az éghetőkén-tartalomnak azonban jóval nagyobb hányada, mintegy 90—95 %-a alakul át 800 ^{o}C-os hőkezelés és 400 ^{o}C-os utókigázosítás hatására. Szulfidként a kokszokban gyakorlatilag nem tudtunk kimutatni, a hamuelemzés adatai szerint azonban mintegy kétszer annyi kén került hamuba, mint pl. a tatabányai szén hőbontásakor, s jóval több, mint bármely más vizsgált szenünk esetében. A jelenség magyarázata szénmintáink sajátos hamuösszetételében keresendő: a szenek a nagy kálcium- és SO_3-tartalmú, ún. szulfokalcikus hamuval jellemzett szenek csoportjába tartoznak (lásd az 1. táblázatot). Jól ismert kísérleti tapasztalat, hogy a bázikus hamualkotók, elsősorban a kálcium-oxid és kálcium-karbonát számottevő mennyiségű ként tud megkötni, s e vegyületekben főleg a dudari szén bővelkedik.[7]

3. táblázat

A hamutípus hatása a szenek és 800°C-os pirolizátumaik hamukén tartalmára (valamennyi adat száraz állapotra vonatkoztatva)

Szén	Alkáli-index[a]	Hamukén		CaO-val ekvivalens hamukén
		szénben	kokszban	
Tatabánya	4,1	0,7[b], 0,75[c]	0,5	0,7
Borsod	6,7	1,1[b], 1,4[c]	0,6	1,2
Várpalota	9,4	1,2[b], 1,5[c]	1,0	1,4
Dudar	34,9	1,8[b], 2,0[c]	1,5[d], 1,7[c]	2,0

[a] $\text{Alkáli-index} = \text{Hamu (\%)} \cdot \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + Al_2O_3}$

[b] $\text{Hamukén} = S_t^d - S_c^d$

[c] Hamuelemzésből

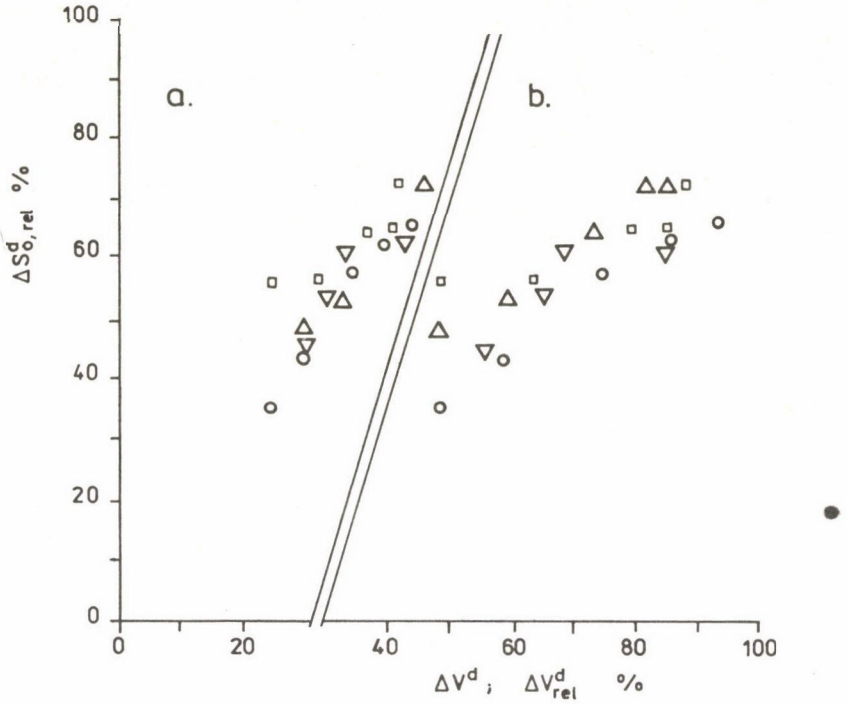
[d] $\text{Hamukén} = (S_t^d - S_c^d) \cdot \frac{\text{kokszhozam (\%)}}{100}$

S_c^d = éghető kéntartalom, száraz szénre vonatkoztatva, tömeg %

S_t^d = összes kéntartalom, száraz szénre vonatkoztatva, tömeg %

Az irodalomban található utalások[8, 9] szerint különösen a fiatal szenek fenolát- és karboxilát-csoportjai hajlamosak arra, hogy a termikus kezelés hatására a megfelelő fém-oxiddá, ill. fém-karbonáttá alakuljanak, majd pedig a szerveskén bontásából származó kénhidrogént szulfid formában megkössék, növelve a hamukén-tartalmat. Saját eredményeink ellentmondanak ennek a magyarázatnak, hiszen a piritkén bomlására visszavezethető szulfidkén-hozamon túlmenően nem tudtunk szulfidot kimutatni a pirolizátumokban. Ezért feltételezzük, hogy a hőbontás során felszabaduló kéntartalmú bomlástermékek más módon kötődnek a pirolizátumban és reakciójuk a fém-oxidokkal csak az égetés, ill. hamusítás során következik be, szulfátok képződése során.

A szenek hamutartalmának bázikus tulajdonságát — elsősorban a kénmegkötő képességük minősítésére — az ún. alkáli-indexszel szokás jellemezni, amelyet a szén hamutartalma és a hamuösszetevők móltörtjei alapján számítunk. A 3. táblázat adataiból azonban az látszik, hogy az index legfeljebb



$$\Delta S^d_{o,rel} = \left[\frac{S^d_o(\text{szén}) - c.\,S^d_o(\text{koksz})}{S^d_o(\text{szén})} \cdot 100\,(\%) \right]$$

$$\Delta V^d = 100 - \text{koksz}\,(\%)$$

$$\Delta V^d_{rel} = \left[\frac{100 - \text{koksz}\,(\%)}{V^d(\text{szén})} \cdot 100\,(\%) \right]$$

$$c = \frac{\text{koksz}\,(\%)}{100}$$

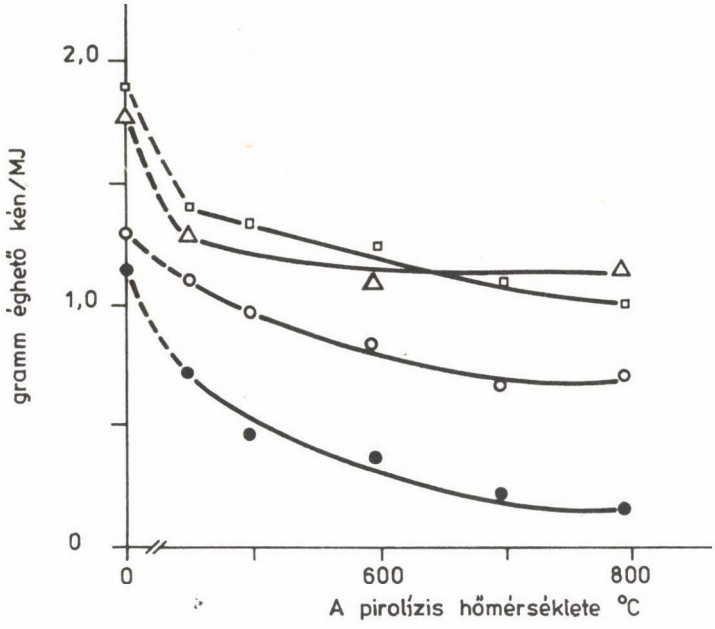
6. ábra. Illóanyag-termelés és szerveskén-tartalom összefüggése különböző barnaszeneknél (400 ^{o}C-os utókigázosítással): a szerveskén konverziója ($\Delta S^d_{o,rel}$): a abszolút (ΔV^d), ill. b relatív (ΔV^d_{rel}) illóanyag-termelés függvényében. Szenek: O Tatabánya, Δ Dudar, □ Borsod, ▽ Várpalota

tendenciájában tükrözi a hamu kénvisszatartó képességét, ami a hamukén-értékekben mutatkozik. A hamu kéntartalma szorosabb összefüggést mutat a CaO-tartalom alapján sztöchiometriával számított kénmennyiséggel. A 800 ^{o}C-os pirolizátumok hamujában kötött kén ennél mintegy 30—50 %-kal kisebb, ami azt jelzi, hogy a hőkezelés során a kéntartalmú bomlástermékek távoztak.

Míg a szervetlenkén-tartalom összetevői a szenekben inhomogén eloszlásban, esetenként önálló krisztallitok és makroszkopikus fázisok formájában fordulnak elő, a kéntartalom esetünkben döntő részét képező szerveskén nagyjából homogénen oszlik el a szerves mátrixban. Bomlásának legfontosabb terméke a kénhidrogén, amely az illótermelés teljes hőmérséklettartományában, mérési eredményeink szerint azonban döntően a 400—600 ^{o}C tartományban, jellemző összetevője a pirolízis gáztermékének. Az illótermelés és az organikusan kötött kén emissziója közötti kapcsolatot szemlélteti a 6. ábra, amelyen a szerveskén konverzióját az illóhozam százalékos értéke függvényében mutatjuk be: az a térfélen a független változó az illóhozam, a szén százalékában, a b térfélen pedig az illóanyaghozam a szén teljes illótartalmának százalékában. Az a térfélen a négy szénre vonatkozó adatok gyakorlatilag egyetlen összefüggés szerint rendezhetők, ami arra utal, hogy a kén hasonló kémiai kötésviszonyokban található és hasonló kémiai folyamatokban távozik el, jóllehet a szenek a szénültség, koruk és illótartalmuk alapján különbözők. Ha a szerveskén bomlását a relatív illóhozammal összefüggésben vizsgáljuk, (b) kitűnik, hogy a konverzió határértékhez tart: a szerves kéntartalom mintegy 30—40 %-a visszamarad. A jelenség valószínűleg poliaromás szénvegyületek, stabilis tiofénszármazékok termodinamikai szempontból kedvező képződésére vezethető vissza, kondenzációs reakciók útján. A szénben előforduló kéntartalmú funkciós csoportok eloszlásáról 1979-ben közöltek részletes adatokat: sok szénminta elemzési eredményeit egybevetve kimutatták, hogy a szén korával csökken a tiol-, és növekszik a tiofénszerkezetben előforduló kén mennyisége, miközben az alifás és aromás szulfidoké a különböző szenekben közel azonos.[10] A jelenséget a szénülési folyamat során végbemenő tiol-szulfid-tiofén átalakulással magyarázták, s ezen belül a szulfidkoncentráció állandóságát a sorozatos reakciók során kialakuló kvázistacionárius koncentrációjára vezették vissza. Feltételezhetjük, hogy a pirolízis során hasonló folyamatok mennek végbe.

A szenek fűtőkokszként történő felhasználhatóságát kalorikus jellemzőik mellett elsősorban éghetőkén-tartalmuk határozza meg, amelyből az égési folyamat során végbemenő kénoxid-képződés mértékére következtethetünk. Ezért a gyorspirolízissel előállított kokszok minősítésekor fontos megvizsgálnunk, hogyan változik a hőkezelés eredményeképpen a pirolizátumok egységnyi fűtőértékre vetített fajlagos éghetőkén-tartalma.

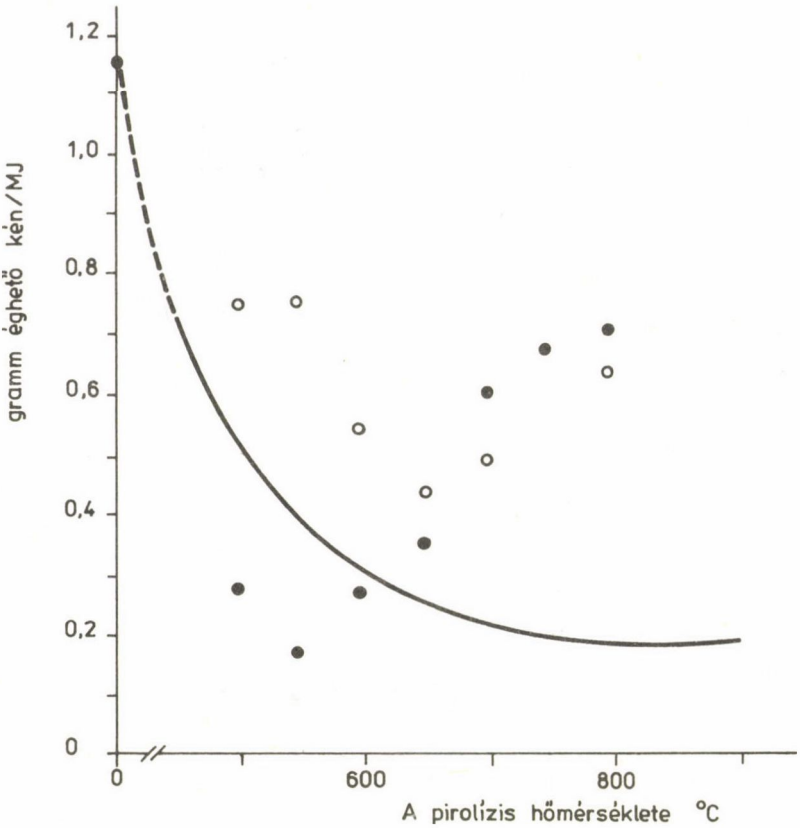
A 7. ábra négy féle szénre vonatkozó görbéiből látható, hogy a fajlagos éghetőkén-tartalom monoton csökken a kokszképződés hőmérsékletével, s érté-



7. ábra. Fajlagos éghetőkén-tartalom a pirolízis hőmérséklete függvényében, 400 °C-os utókigázosításnál.
Szenek: □ Borsod, △ Várpalota, ○ Tatabánya, ● Dudar

ke a legkedvezőbben a dudari szénnél alakul, az előzőekben kifejtett hipotézis szerint elsősorban a szénfajta erősen bázikus hamutartalmának köszönhetően.

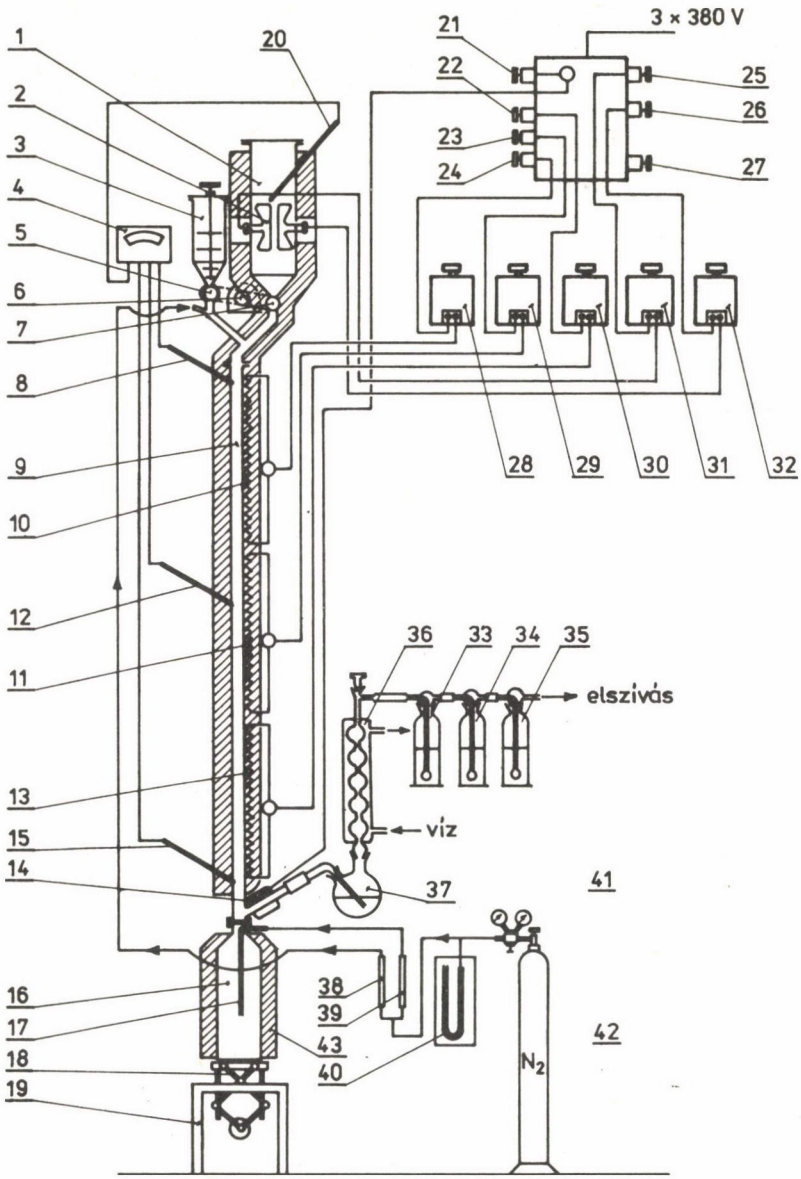
A 8. ábrán a dudari szénből képződött pirolizátumok fajlagos éghetőkéntartalmát mutatjuk be eltérő kísérleti körülmények között: rövid (kb. 5 s) tartózkodási időnél, rövid reakcióidő és ezt követő tartós 400 °C-os utókigázosítás esetén, valamint hosszú reakcióidővel (azaz a pirolízis hőmérsékletén történő kigázosítás alkalmazásával). 600 °C fölött és 400 °C-os utógázosításnál a koksz fűtőértékének növekedése az éghetőkén-tartalom további csökkenésével jár együtt, tehát a koksz tulajdonságai egyértelműen javulnak. A másik két esetben az optimális pirolízis-hőmérséklet 500—650 °C között mutatkozik. Feltételezhető, hogy míg a rövid reakcióidők esetében a kéntartalmú bomlástermékek anyagátadási folyamatai határozzák meg a kéntartalom alakulását, hosszú reakcióidőknél, magas hőmérsékleten, a gyors térhálósodás, repolimerizáció, stabilis tiofénszármazékok keletkezése okozza a maradék kéntartalom növekedését. E hipotézis mellett szólnak azok a kísérleti tapasztalatok is, amelyek szerint 600 °C fölött a kénhidrogén-kép-



8. ábra. Fajlagos éghetőkén-tartalom dudari szénből előállított félkokszokban a hőmérséklet függvényében
o rövid reakcióidő, ● hosszú reakcióidő, — rövid reakcióidő + 400 °C-os utókigázosítás

ződés visszaszorul, és a kokszok FTIR-spektruma ebben a tartományban nagymértékű térhálósodásra utal.

A gyorspirolízis folyamatának további — elsősorban technológiai jellegű — tanulmányozására a BME Kémiai Technológia Tanszékén nagylaboratóriumi berendezést építettünk, amelyben óránként mintegy 1 kg szénmennyiség gyorspirolízise végezhető el. A méret- és teljesítménybeli különbség mellett e készülék legjelentősebb különbsége az MTA Izotóp Intézetében működő berendezéshez képest az, hogy itt a pirolízis nem gáz-, hanem szilárd hőhordozó segítségével történik. A berendezés rajza a 9. ábrán látható. A szilárd hőhordozót elektromos fűtésű tartályban hevítjük a kívánt hőmérsékletre (max. 890 °C-ra). A mintegy 30—35 °C-os szénpor a reaktorcső felső részében ta-



9. ábra. Szilárd hőhordozós gyorspirolizáló vázlata
1. Koksztartály. 2. Elektromos fűtőbetét 6 db, 1 kW-os. 3. Szénpor tartály keverővel. 4. Hőmérséklet leolvasó. 5. Szénpor adagoló. 6. Hajtóműves motor. 7. Koksz adagoló (cellás). 8. Termoelem, Ni-CrNi. 9. Reaktor cső. 10. Reaktor felső részének fűtése, 3 kW. 11. Reaktor középső részének fűtése, 2 kW. 12. Termoelem, Ni-CrNi. 13. Reaktor alsó részének fűtése, 2 kW. 14. Elvezetőcső fűtése, 500 W, tirisztoros szabályozással. 15. Termoelem, Ni-CrNi. 16. Terméktároló tartály. 17. Nitrogén bevezetés. 18. Hőtágulást kompenzáló szerkezet. 19. Állvány. 20. Termoelem, Ni-CrNi. 21. Elvezetőcső

lálkozik a felhevített szilárd hőhordozóval és szabadon esik tovább a 3 m hosszú, 40 mm-es belső átmérőjű fűthető acélcsőben, amelynek aljához nem fűtött (csupán hőszigetelt) szedőedény csatlakozik. A reaktorcső aljára és felső részébe kis mennyiségű (összesen kb. 100 l/h) nitrogént vezetünk be a szénpor áramlásának egyenletesebbé tétele érdekében. A szénszemcsék tartózkodási ideje, amely természetesen a szemcsemérettől függ, számításaink szerint a következő:

Szemcseméret, mm	Tartózkodási idő, s
0,2	3
0,5	1,5
1,0	1

Eddigi kísérleteink során hőhordozóként 4—5 mm-es szemcseméretű kohókokszot használtunk és tatabányai szén gyorspirolízisét vizsgáltuk. A tatabányai szén kigázosodásának mértékére és a kátrányhozamokra kapott adatokat a 4. táblázat foglalja össze. Ebből látható, hogy a vizsgált hőhordozó/szén tömegarányok mellett, már 725 ^{o}C-os hőhordozó hőmérséklet esetén is a szén erőteljes kigázosodása érhető el. Nagyobb hőmérsékleten pedig, pl. a 3. kísérletnél a szén eredeti illótartalmának kereken 10 %-a marad a termékben, amit ennek alapján barnaszén-félkoksznak nevezhetünk.

A kigázosodás mértéke elsősorban a hőhordozó hőmérsékletétől függ, míg a hőhordozó/szén arány csökkentése, vagyis a szénadagolás növelése a vizsgált tartományban alig befolyásolja a kigázosodás mértékét. Így a szénadagolást kétszeres értékre növelve a kigázosodás alig csökken. A mérési eredmények igazolják azt a várakozást, hogy a legkisebb szemcsék gázosodnak ki legjobban, ugyanakkor azonban nem a legnagyobb szemcseméretű 0,8—1 mm közötti termékfrakció maradék illótartalma bizonyult a legnagyobbnak. Ennek oka látszólagos, vagyis az, hogy a hőhordozó koksz aprózódása folytán képződött kisebb szemcsék (egy-egy kísérletnél 40—50 g) főként ebbe a mérettartományba tartoznak, és így ezt a frakciót "hígítják" 3 %-nál kisebb illótartalmú anyaggal.

---

fűtésének kapcsolója. 22. Reaktor alsó részét fűtő egység kapcsolója. 23. Reaktor középső része fűtésének kapcsolója. 24. Reaktor felső része fűtésének kapcsolója. 25. Koksz tartály baloldali fűtésének kapcsolója. 26. Koksz tartály jobboldali fűtésének kapcsolója. 27. Meghajtó motor kapcsolója. 28—32. Toroid transzformátorok 5 db, típus: TD 3001. 33—35. Gázmosók 3 db. 36. Hűtő. 37. Lombik. 38. A felső részre vezetett nitrogén rotamétere. 39. A termék szedőbe vezetett nitrogén rotamétere. 40. Nyomásmérő, U csöves manométer. 41. Gáz reduktor. 42. Nitrogén palack. 43. Szigetelés.

Tatabányai barnaszén gyorspiro-

Kísérlet sz.	Kísérleti körülmények						Termék	
	Hőhordozó hőm. °C	Reaktorcső hőm. °C felül	alul	Hőhordozó/szén tömegarány*	N_2 térf. áram l/ó felül	alul	Szilárd szemcse 0,8–1,0 mm	0,5–0,8 mm
1	725	560	660	21,8 : 1	50	50	6,0	22,1
2	820	552	675	21,8 : 1	70	25	9,5	20,6
3	885	590	590	21,8 : 1	50	50	4,3	17,4
4	720	560	600	11,0 : 1	50	50	11,4	20,5
5	790	590	650	11,0 : 1	50	50	6,8	20,6
6	840	600	650	11,0 : 1	50	50	10,4	25,0
7	860	600	670	11,0 : 1	50	50	8,2	18,2
8	860	690	140	11,0 : 1	50	50	5,5	19,1
A kiindulási tatabányai szénminta jellemzői**							4,5	14,0

*A hőhordozó koksz adagolás sebessége minden kísérletnél 10,2 kg/óra volt, a szén adagolás pedig 0,468; ill. 0,927 kg/óra értéket tett ki.

**A méréssorozat végrehajtása után a termékvizsgálatnál használt kísérleti eszközökön mérve. E mérések szerint a kiindulási szénminták 1,5 m/m %-a volt nagyobb szemcsenagyságú, mint 1 mm; e frakció illótartalma 31,8 %.

Erre a "hígításra", vagyis a hőhordozó koksz szemcsék bekerülésére mutat az is, hogy egyetlen (a 3. számú) kísérlet kivételével a termékben a 0,8—1 mm szemcseméretű frakció részaránya lényegesen nagyobb, mint a kiindulási szénben. A jelenség kisebbrészt arra is visszavezethető, hogy a kiindulási szén illótartalom eloszlása is olyan, hogy a 0,8—1 mm közötti szemcsék illótartalma valamivel kisebb, mint a 0,5—0,8 mm közötti szemcséké.

táblázat

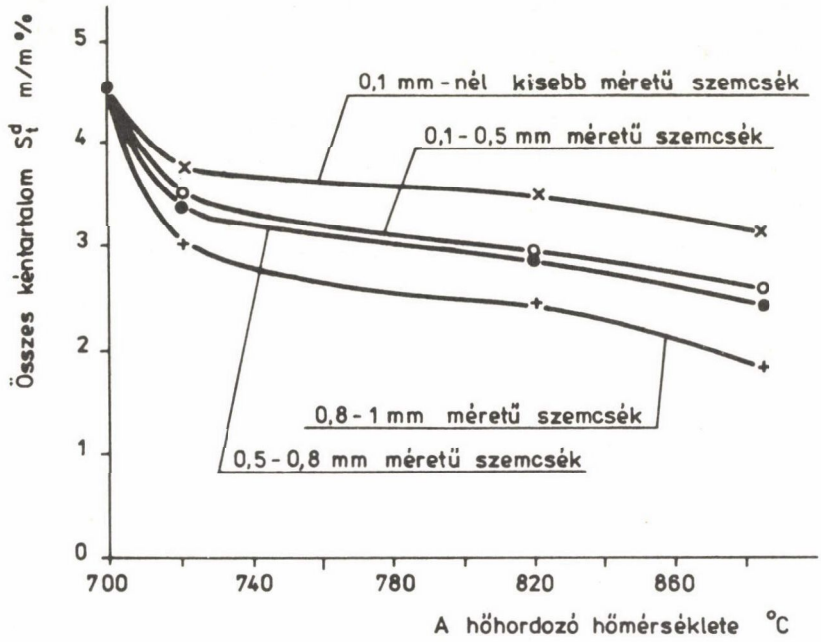
lízisének kísérleti eredményei

jellemzők												
term. eloszlása %		Frakciók illótart. %				Frakciók nedv.tart. %				Kihordott szénpor		Kátrány hozam %
0,1-0,5 mm	0,1 mm>	0,8-1	0,5-0,8	0,1-0,5	0,1>	0,8-1,0	0,5-0,8	0,1-0,5	0,1>	nedv. %	illó %	
62,4	9,6	10,8	16,1	9,9	7,1	1,8	2,4	1,6	1,4	0,6	14,1	9,2
54,0	15,8	7,9	9,2	3,3	3,4	0,6	1,0	0,9	1,2	0,4	7,8	9,7
60,9	17,4	3,2	4,4	3,5	2,2	0,9	1,5	1,4	0,9	0,6	4,4	9,2
56,8	11,4	9,7	15,3	6,3	3,2	0,6	1,1	1,4	1,6	1,3	10,5	8,5
68,8	3,8	8,1	8,9	5,3	3,7	2,0	3,2	3,8	2,7	1,5	9,7	9,2
72,9	12,5	7,1	8,3	4,5	3,9	0,9	1,3	1,4	1,4	2,3	6,3	8,3
60,0	12,7	4,7	8,0	4,4	3,6	1,7	1,8	2,2	2,1	1,7	4,8	9,8
60,9	14,5	4,7	11,3	5,9	4,7	1,5	1,5	1,9	2,4	2,0	6,8	7,2
64,5	15,5	32,8	34,4	32,9	35,8	2,5	2,8	2,7	2,8	-	-	-

A kátránygőzökkel, ill. gázárammal kihordott, legkisebb szemcseméretű frakció illótartalma mindig lényegesen nagyobb, mint a szedőedényből lehűlás után kiszedett termék legkisebb szemcseméretű frakciójának illótartalma. A két érték különbsége, ill. főként aránya a szedőben végbemenő utókigázosításssal magyarázható. Ez érthető is, hiszen mikor több, 21,8 : 1 hőhordozó/szén aránnyal végzett kísérlet után azonnal megbontottuk a készüléket, a szedő hőmérséklete 430—450 ^{o}C volt.

A 3. és a 7. kísérletben kihordott barnaszénkokszpor illótartalma (4,4, ill. 4,8 %) szerint azonban, ha a hőhordozó hőmérséklete eléggé nagy, az utókigázosodás nélkül is nagyfokú kigázosodás megy végbe.

A 7. és a 8. kísérlet eredményeinek összehasonlítása azt mutatja, hogy a reaktorcső fűtésének is számottevő a hatása.



10. ábra. Kéntelenítő hatás tatabányai szén szilárd hordozós pirolízisénél

A szilárd hőhordozós gyorspirolízis során végbemenő kéntelenítést az 1—3. kísérlet alapján a 10. ábrán mutatjuk be. A szilárd termék kéntartalma valamelyest csökken ugyan a hőmérséklet növelésével, de a kéntelenítő hatás egészében véve mérsékelt és valamivel kisebb, mint a gáz-hőhordozós kísérleteknél (l. a 3. ábrát). A 10. ábrán szereplő görbék közül ugyanis a legkisebb szemcseméretű frakcióra vonatkozó görbét lehet a 3. ábrán szereplő görbével összevetni. Érdekes, hogy az egyértelműen jobban kigázosodott kis szemcsék kéntartalma nagyobb, mint a nagyobb szemcséké. Ez a sajátosság szintén a hamu-, ill. a szervetlen szénalkotók kénmegkötő szerepére utal.

A kátrányhozamok itt is alatta maradnak a laboratóriumi Heinze-lepárlással kapott értéknek, mely a szén száraz állapotára számítva 12,7 tömeg %. A 4. táblázatban szereplő kátrányhozamok a betáplált, 2,7—3,3 tömeg % nedvességet tartalmazó szénre vonatkoznak. Az eddigi kísérleti adatok szerint a kátrányhozamra sem a hőhordozó hőmérséklete, sem a hőhordozó/szén arány nem hatott szignifikánsan.

A tatabányai szén hőhordozóval végzett gyorspirolíziséből származó kátrány és barnaszén-félkoksz részletesebb vizsgálata folyamatban van. Tanul-

mányozni kívánjuk egyrészt a gázhőhordozás gyorspirolízissel már vizsgált magyar barnaszén-, ill. lignit-típusokat, másrészt a két hőátadási mód különbségeit annak érdekében, hogy a gyorspirolízisről mint a hazai barnaszenekre és lignitekre potenciálisan alkalmazható szénfeldolgozó technológiáról kutatásainkkal részletesebb információkat nyerjünk, és értékelést adhassunk.

ÖSSZEFOGLALÁS

Magyar barnaszén- és lignitfajták gyorspirolízisét vizsgáltuk, gáz- és szilárd hőhordozós eljárásváltozatban.

A gázhőhordozós kísérleteket 450—800 °C-on, négy széntípussal végeztük. Noha illótartalmukat tekintve a pirolizátumok csak félkoksznak tekinthetők, a hőbontás a kalorikus tulajdonságok javulásával és a kéntartalom csökkenésével jár. A kátrányhozam 470—580 °C között maximális, és ekkor eléri, ill. megközelíti az adott szenek laboratóiumi Heinze-lepárlásának kátrányhozamát.

A szilárd hőhordozós kísérleteket 720—890 °C-on, eddig egyetlen szénfajtával, kohókoksz hőhordozóval végeztük. Ez az eljárás változat intenzívebb kigázosodást tesz lehetővé, az eddigi kísérletek szerint azonban a kátrányhozamok itt sem érik el a Heinze-lepárlás hozamadatát.

SUMMARY

Rapid pyrolysis of Hungarian brown coals and lignites have been studied, using gas- and solid heat carrier.

Four coal types have been used in the experiments with gas heat carrier, at 450—800 °C. Although the solid products of the pyrolysis can be characterized as semi-cokes based on their volatile content; their calorific value improved and sulphur content decreased. Maximal tar yields were experienced at 470—580 °C, these maximum yields approached those from the laboratory Heinze-test of the given coal type.

The experiments with solid heat carrier were carried out at 720—890 °C, so far with only one type of coal and using high-temperature oven coke as heat carrier. This version of the pyrolysis allows more intensive devolatilization, than the gas heat-carrier version, but tar yields didn't reach the tar yield of the Heinze-test, either.

IRODALOM

1. Anthony, D. B., Howard, J. B.: A. I. Ch. E. Journal 22 (1976) 625.
2. Durai-Swamy, K., Che, S., Knell, E., Green, N. W., Zahradnik, R.: Preprint, Fuel Chem. Symp., Honolulu (USA) 1979.
3. Suuberg, E. M., Peters, W. A., Howard, J. B.: Fuel. 59 (1980) 405.

4. Tyler, R. J.: Fuel. 59 (1980) 218.
5. György, I., Gerej, J., Szkladányi, A.: Rapid pyrolisis of brown coals, IV. Kőolajkémiai Szimpózium, Balatonfüred 1984.
6. Schwab, G. M., Philinis, J.: J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2588.
7. Furfari, S., Cypres, R.: Fuel, 61 (1982) 453.
8. Franklin, H. D., Cosway, R. G., Peters, W. A., Howard, J. B.: Proc. IV. Int. Conf. on Coal Science, Düsseldorf 1981, Verlag Glückauf GmbH, Essen 1981, p. 725.
9. Siskin, M., Aczel, T.: Fuel, 62 81983) 1321.
10. Attar, A.: Fuel, 57 (1978) 201.

AZ IPARI JELENTŐSÉGŰ PROPÉN HIDROFORMILEZÉS TERMÉKKÉPZÉSI REAKCIÓJÁNAK KINETIKAI VIZSGÁLATA MODELLVEGYÜLETEKKEL

UNGVÁRY FERENC, SISAK ATTILA, KOVÁCS ISTVÁN és MARKÓ LÁSZLÓ, az MTA levelező tagja

(Veszprémi Vegyipari Egyetem, Szerves Kémia Intézet és az MTA Petrolkémiai Kutatócsoportja, Veszprém)

A szén-monoxid, dihidrogén és olefinek aktiválásában kitüntetett szerepet játszik a viszonylag olcsó kobalt. Alacsony oxidációs állapotú komplexei ugyanis e molekulákat a koordinációs övezetbe reverzíbilisen felvehetik, ahol az ott levő egyéb ligandumokkal értékes termékekké alakulhatnak. Ha a reakciókörülményeket megfelelően választják, akkor ezekben az átalakításokban a kobaltkomplexek katalitikus szerepet játszhatnak.

O. Roelen felfedezése[1] nyomán az elmúlt négy évtized során klasszikus ipari eljárássá fejlődött a kobalt-katalizált olefin hidroformilezés vagy más néven oxo-szintézis. Ezen az úton kobalt-karbonilok jelenlétében 100—150 ^{o}C-on és 100—150 bar szintézisgáz ($CO : H_2 = 1 : 1$) nyomáson olefinekből egy szénatommal nagyobb aldehidek nyerhetők. Erre az eljárásra szerte a világon az 1. táblázat adataival szemléltetett fejlődési ütemben összesen 6,5 millió tonna kapacitású aldehid előállításra alkalmas üzemet létesítettek.

A hidroformilezés legfontosabb ipari alkalmazása a butanal előállítása propénből és szintézisgázból évi 3 millió tonna mennyiségben.[13] Az így előállított butanalt n-butanollá redukálva ipari oldószerként vagy 2-etil-hexanollá alakítva ftálsav-észter formájában PVC lágyítóként és egyéb észterként a kenőolajadalék gyártásában használják fel. A hidroformilezés ipari alkalmazásában a második helyen áll a C_8-C_{14} alifás olefinek feldolgozása C_9-C_{15} alkoholokká, melyek közül a lineáris zsíralkoholokat biológiailag lebontható detergensek előállítására használják. A harmadik legfontosabb alkalmazás a propanal előállítása eténből, amelyet propionsavvá oxidálva vagy propanollá redukálva használnak fel.

Gazdasági jelentőségének megfelelően behatóan kutatták a hidroformilezés mechanizmusát. Erre vonatkozó ismereteink zöme a második világháborút

1. táblázat

Olefinek ipari hidroformilezésének növekedése

Év	Aldehid 10^6 t/év	Irodalom
1945	0,01	2
1963	0,5	3, 4
1968	1,5	5, 6
1971	2,6	7, 8
1974	3,0	9
1975	3,5	10
1978	4,8	11
1980	6,5	12

követő 15 év intenzív kutatásainak eredményein alapul. Preparatív és infravörös spektroszkópiás módszerekkel a 60-as évek elejére tisztázták, hogy az aldehidek képződése a kobalt hidrido-, alkil- és acil-komplexein keresztül valósul meg.[14—16] E bomlékony és levegőn gyorsan oxidálódó komplexek kémiai tulajdonságait és a katalitikus ciklusban feltételezett részlépések természetét azonban mind a mai napig nem ismerjük kielégítően. Ennek ismerete a katalízis megértése és további három gyakorlati tény szempontjából rendkívül fontos lenne.

1. A legnagyobb kapacitást képviselő propén hidroformilezésnél közelítően 4 : 1 arányban képződik a butanal és a 2-metil-propanal:

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{[Co]} \underset{80\ \%}{CH_3CH_2CH_2CHO} + \underset{20\ \%}{CH_3CH(CH_3)CHO}$$

Máig sem ismert, hogy milyen módon lehetne az eljárást egyik vagy másik aldehidizomer képződésére szelektívvé tenni.

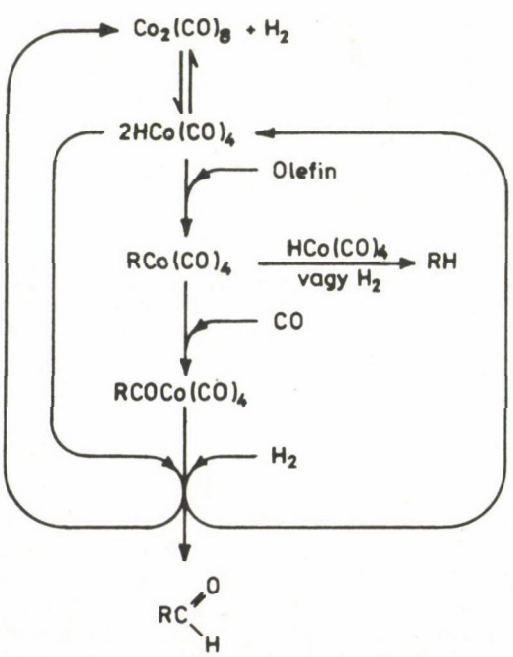
2. Propénen és néhány egyszerű alifás telítetlen szénhidrogénen kívül más olefin nyersanyagot ipari méretekben nem hidroformileznek, mivel az izomerképződésen kívül kedvezőtlen az aldehid-szelektivitás is és ennek mechanizmusbeli oka nincs feltárva.

3. Nagy remények fűződnek ahhoz, hogy a hidroformilezés molekuláris mechanizmusának megismerése révén megnyílik az út egyéb fontos homogén ka-

talitikus reakciók gazdaságos ipari megvalósításához, mint pl.: hidrokarboxilezés, metanol-homologizálás, szén-monoxid redukciója petrolkémiai termékké, glikol-szintézis, kettős karbonilezés stb.

A katalitikus hidroformilezés összefüggéseinek megértéséhez és ezen keresztül a gyakorlati problémák megoldásához a katalitikus ciklusban részt vevő komplexek kémiai átalakulásainak mélyebb megismerésére lenne szükség. E fő vonásaiban már ismert átalakulások[17] sebességéről nagyon kevés információ található az irodalomban. Ezért célul tűztük ki azon reakciók kinetikai és termodinamikai jellemzését, amelyek a hidroformilezési mechanizmuselképzelésekben[14—17] fellelhetők és preparatív módszerekkel izolálható kobalt-karbonil komplexekkel megvalósíthatók.

A hidroformilezés mechanizmusát nagy vonalakban tükröző reakciók láncolata látható az 1. ábrán. E szerint a $Co_2(CO)_8$-ból egyensúlyi reakcióban képződő $HCo(CO)_4$ olefinnel alkil-kobalt-tetrakarbonilt eredményez, amely alkánná redukálódhat vagy ezzel a redukcióval versengve karbonileződhet acil-kobalt-tetrakarbonillá. Az acil-kobalt-tetrakarbonil redukciója vezet az aldehid végtermékhez.



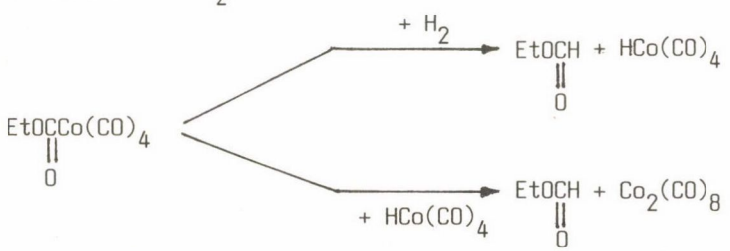
1. ábra

Megállapítottuk az endoterm egyensúly reakcióhőjét (ΔH = 13,4 kJ.mol^{-1}), amelynek számértéke két független újabb vizsgálat[19, 20] eredményeként is helyesnek bizonyult. Az egyensúly reakcióhőjének és a H_2 molekula disszociációs entalpia változásának (ΔH = 439,7 kJ.mol^{-1}),[21] valamint a $Co_2(CO)_8$-ban levő Co-Co kötés disszociációs entalpia változásának (99 $\pm$ 8 kJ.mol^{-1})[22] összegéből a $HCo(CO)_4$-ban levő Co-H kötés energiájára 263 $\pm$ 8 kJ.mol^{-1} érték adódik.

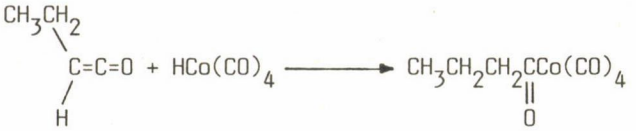
A $HCo(CO)_4$ és olefinek reakciójánál azt tapasztaltuk, hogy az olefinek minőségtől függően az acil-kobalt-tetrakarbonil keletkezése a CO felvétel kinetikájának különbözősége szerint kétféle mechanizmus szerint játszódik le.[24] Alifás olefinek, mint például 1-heptén csak $Co_2(CO)_8$ jelenlétében lépnek reakcióba a $HCo(CO)_4$-del és a CO felvétel sebessége közelítően negatív első rend szerint függ a szén-monoxid koncentrációjától.[25] Aromással konjugált kapcsolatban álló olefinek, mint például a sztirol, a $Co_2(CO)_8$ és a CO koncentrációtól független gyökpár-mechanizmuson át vezetnek a termékekhez.[26]

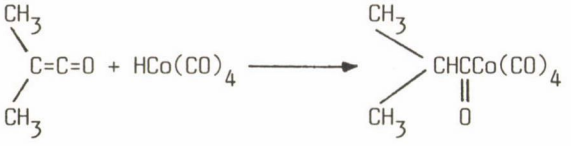
Az acil-kobalt-tetrakarbonilból az aldehid két úton is képződhet. Ha az acil-komplexet H_2 redukálja aldehiddé, akkor egyúttal regenerálódik a $HCo(CO)_4$. Ha azonban a $HCo(CO)_4$ a redukálószer, akkor az aldehiddel együtt $Co_2(CO)_8$ képződik, amely a H_2-vel való reakciója révén léphet be ismét a katalitikus ciklusba. Amióta H e c k és B r e s l o w az acetil-kobalt-tetrakarbonil redukciójának példáján preparatív kísérletekkel igazolta e kétféle redukció lehetőségét,[14, 15] közvetett kísérleti megfigyelésekre támaszkodva tucatnyi közleményben érveltek egyik vagy másik út meghatározó szerepe mellett a katalitikus hidroformilezés körülményei között.[27]

Mi közvetlen kísérleti megfigyelések alapján kívántuk a kérdést megválaszolni. Modellvegyületeket készítettünk és megvizsgáltuk a kétféle redukció kinetikáját. Először etoxi-karbonil-kobalt-tetrakarbonillal sikerült a H_2-vel és a $HCo(CO)_4$-el végbemenő reakciók kinetikáját és mechanizmusát tisztázni.[28] A kétféle redukció sebességi állandóinak összehasonlítása azt mutatta, hogy azonos koncentrációjú redukálószerek esetében a $HCo(CO)_4$ mintegy 12-szer hatásosabb a H_2-nél 25 ^{o}C-on:



E vizsgálatok szépséghibája elsősorban az volt, hogy az etoxi-karbonil-kobalt-tetrakarbonil nem vezethető le olefin és $HCo(CO)_4$ reakciójából, és ezért a tényleges hidroformilezéssel csak távoli rokonságban áll. Meggyőzőbb választ kaptunk a felvetett kérdésre, amikor a propén-hidroformilezés nyilvánvaló intermedierjeivel: az n-butiril-kobalt-tetrakarbonillal és az izobutiril-kobalt-tetrakarbonillal is elvégeztük a reakciókinetikai méréseket. Ez lehetővé vált, miután új preparatív utat találtunk e komplexek előállítására:[29]





Mindkét vegyület a megfelelő ketén és $HCo(CO)_4$ reakciója után tisztán izolálható volt. Meglepetésül szolgált, hogy az általános hiedelemmel szemben e tiszta komplexek termikusan nagymértékben stabilisak. Például oktánban készült századmólos oldataik koncentrációja 40 °C-on 5 óra alatt infravörös abszorpciós spektroszkópiás módszerrel ellenőrizve nem változott. A bomlás azonban 60 °C felett már gázfejlődés és $Co_2(CO)_8$ képződése közben mérhető sebességgel végbemegy. A kezdeti butiril-kobalt-tetrakarbonil koncentrációcsökkenés sebességének értékei 60 és 80 °C között a 2. táblázatban láthatók. A bomlási sebességekből látható, hogy az izo-butiril-komplex az n-butiril-komplexhez képest valamivel bomlékonyabb. A 80 °C-on zárt csőben végzett bomlás termékeinek gázkromatográfiás elemzése azt mutatta, hogy mindkét komplex esetében 48 % propén és 1 % propán képződött az acilrésznek megfelelő aldehid mellett. 100 bar szén-monoxid nyomás alatt a komplexek 80 °C-on 1 órás melegítés hatására azonban változatlanok maradtak. A szén-monoxid stabilizáló hatása azt sugallja, hogy a bomlás bizonyára a már korábban valószínűsített koordinatíve telítetlen acil-kobalt-trikarbonil komplexeken keresztül[30] és nem a C—Co kötés homolízisén keresztül valósul meg.

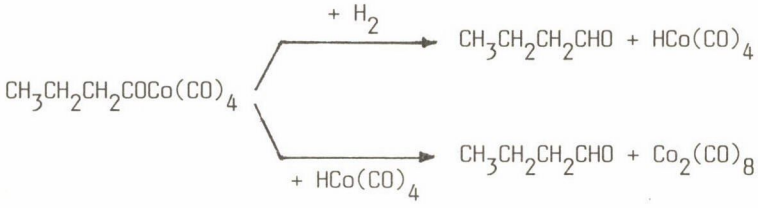
2. táblázat

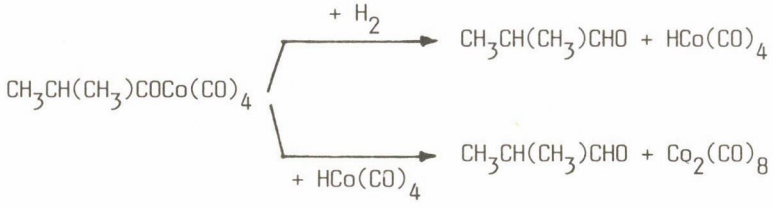
Kezdeti butiril-kobalt-tetrakarbonil-koncentráció csökkenési sebesség (r) szén-monoxid atmoszférában 750 mm Hg össznyomáson, oktánban különböző hőmérsékleten

$[CH_3CH_2CH_2COCo(CO)_4]_0$ = 0,0137 M; $[CH_3CH(CH_3)COCo(CO)_4]_0$ = 0,0147 M

t	$CH_3CH_2CH_2COCo(CO)_4$	$CH_3CH(CH_3)COCo(CO)_4$
(°C)	10^6 . r ($M.s^{-1}$)	
60	0,82	1,1
70	5,3	7,3
80	31	48

A $CH_3CH_2CH_2COCo(CO)_4$ és a $CH_3CH(CH_3)COCo(CO)_4$ H_2 vagy $HCo(CO)_4$ hatására már szobahőmérsékleten is mennyiségileg végbemenő reakciókban butanalt, illetve 2-metil-propanalt eredményez:

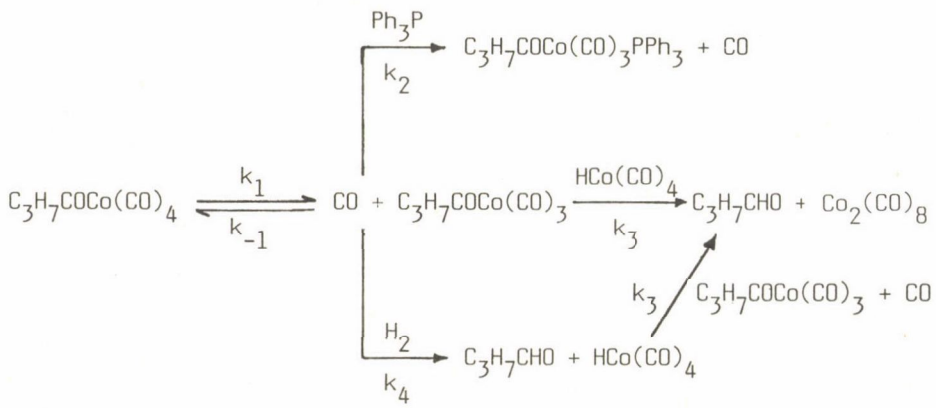




A reakciókat infravörös spektroszkópiás módszerrel követtük általában a kiindulási komplexek alkalmasan megválasztott ν(C=O) abszorpciós sávjának kezdeti intenzitás-csökkenése alapján.

Azt tapasztaltuk, hogy a korábban vizsgált etoxi-karbonil-kobalt-tetrakarbonil[28] és (etoxi-karbonil)-metil-kobalt-tetrakarbonil[31] esetéhez hason-

lóan e redukciók is elsőrendűek a szubsztrátumra, közelítően elsőrendűek a redukáló szerre és közelítően negatív elsőrendűek a szén-monoxidra nézve. Kinetikai vizsgálatainkat kiterjesztettük a trifenil-foszfinnal végbemenő CO szubsztitúciós reakciókra is annak érdekében, hogy a koordinatíve telítetlen butiril-kobalt-trikarbonil intermedierekhez vezető reakciók sebességi állandóit is megfelelő pontossággal megállapíthassuk. A nyert kinetikai kép összhangban áll a szóban forgó reakciók alábbi mechanizmusával:



A koordinatíve telítetlen butiril-kobalt-trikarbonil intermedier állandó kis koncentrációját feltételezve az aldehidképződés sebessége, összhangban a kísérleti tapasztalattal, a következő kifejezésekkel írható le:

$$r_{ald} = k_1 k_3 \frac{[C_3H_7COCo(CO)_4][HCo(CO)_4]}{k_{-1}[CO] + k_3[HCo(CO)_4]}$$

$$r_{ald} = k_1 k_4 \frac{[C_3H_7COCo(CO)_4][H_2]}{k_{-1}[CO] + k_4[H_2]}$$

A sebességi egyenletekben szereplő állandók kísérletileg megállapított értékei láthatók a 3. táblázaton.

A koordinatíve telítetlen acil-kobalt-trikarbonilhoz vezető disszociációs reakció sebességi állandója a vizsgált hőfoktartományban az izobutiril-komplexnél nagyobb, mint az n-butiril-komplexnél.

3. táblázat

Az n- és izo-butiril-kobalt-tetrakarbonil vizsgált reakcióinak sebességi állandói

	RCO-	k_1 (s^{-1})	$10^5 k_1 k_3 / k_{-1}$ (s^{-1})	$10^5 k_1 k_4 / k_{-1}$ (s^{-1})	k_3/k_4
25°C	n-PrCO	0,023	23,3	0,69	34
25°C	i-PrCO	0,047	29,3	1,21	24
80°C	n-PrCO	4,8	4300	690	6,2
80°C	i-PrCO	8,7	1250	1000	1,2

Figyelemreméltó a kétféle acil-komplex egymáshoz viszonyított reakciókészsége a reduktív eliminációs reakciókban. Például 25 °C-on az elágazó acil-komplex a reakcióképesebb, de 80 °C-on már lényeges különbség adódik az egyenesláncú acil-komplex javára, ha $HCo(CO)_4$ a redukálószer.

A redukálószerek összehasonlítása azt mutatja, hogy 25 °C-on a $HCo(CO)_4$ egyértemően aktívabb a dihidrogénhez képest. A hőmérséklet emelésével azonban ez megváltozik. A változás tendenciáját tekintve belátható, hogy a szokásos hidroformilezési hőmérséklet-tartományban, 100—150 °C között már mindkét acil-komplex esetében a H_2 bizonyul aktívabb redukálószernek. Figyelemmel a hidroformilezésnél alkalmazott 150 bar dihidrogén-parciális nyomásra és 0,5 tömeg% kobaltnak megfelelő katalizátorkoncentrációra, ugyancsak belátható, hogy ilyen körülmények között az aldehidek képződése túlnyomórészt az acil-komplex és a H_2 reakciója útján valósul meg.

ÖSSZEFOGLALÁS

Vizsgáltuk az n-butiril-kobalt-tetrakarbonil és izobutiril-kobalt-tetrakarbonil dihidrogénnel és tetrakarbonil-kobalt-hidriddel végbemenő reduktív eliminációs reakcióinak kinetikáját. Megállapítottuk, hogy e komplexek a propén katalitikus hidroformilezésének körülményei között túlnyomórészt a dihidrogénnel való reakcióban eredményezik a butanal, illetve 2-metil-propanal végterméket.

SUMMARY

Kinetic investigation of the reductive elimination reactions of n-butyrylcobalt tetracarbonyl and iso-butyrylcobalt tetracarbonyl with H_2 or $HCo(CO)_4$ shows that under conditions of catalytic propylene hydroformylation butyraldehydes are formed mainly by the reaction with H_2.

IRODALOM

1. Roelen, O.: Német szabadalom 849 548 (1938); Chem. Zentr., 927 (1953).
2. Produkte aus der Oxo-Synthese, 2. Aufl. Farbwerke Hoechst AG 1971. p. 10.
3. Chem. Ind. (Düsseldorf) 15, 777 (1963).
4. Ferguson, G. U.: Chem. Ind. (London) 451 (1965).
5. Falbe, J.: Angew. Chem., 80, 568 (1968).
6. Dümbgen, G., Neubauer, D.: Chemie-Ing.-Techn., 41, 974 (1969).
7. Falbe, J., Payer, W.: in Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, Vlg. Chemie, Weinheim, Band 7, 1974, p. 118.
8. Orchin, M., Rupilius, W.: Catal. Rev., 6, 85 (1972).
9. Falbe, J.: J. Organomet. Chem., 94, 213 (1975).
10. Cornils, B., Payer, R., Traencker, K. C.: Hydrocarbon Process., 54, No. 6., 83 (1975).
11. Pruett, R. L.: Adv. Organomet. Chem., 17, 1 (1979).
12. Collman, J. P., Hegedűs, L. S.: Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, California, 1980, p. 420.
13. Sheldon, R. A.: Chemicals from Synthesis Gas, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Boston, Lancaster, 1983, p. 86.
14. Breslow, D. S., Heck, R. F.: Chem. Ind. (London) 467 (1960).
15. Heck, R. F., Breslow, D. S.: Actes congr. intern. catalyse, 2^e, Paris, 1960, p. 671. C. A., 55, 24545 (1961).
16. Heck, R. F., Breslow, D. S.: J. Am. Chem. Soc., 83, 4024 (1961).
17. Pino, P., Piacenti, F., Bianchi, M.: Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Wender, I., Pino, P. Eds, Wiley-Interscience: New York, 1977, Vol. 2., pp. 43—135.
18. Ungváry, F., Markó, L.: Kémiai Közlemények 37, 17 (1972).
19. Slocum, D. W.: Catal. Org. Synth. 7th, 245 (1980) C. A. 93, 238726 (1980).
20. Tannenbaum, R.: Disszertáció Nr. 6970, ETH Zürich, 1980. p. 38.
21. Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond. 3. kiadás. Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960. p. 85.

22. Bor, G.: Paper presented at the Workshop of the Groups "Clusters and Surfaces" of the Universities Turin, Norwich and Cambridge, 7—8 January 1982, Turin, Olaszország Oldani által idézve.[23]

23. Oldani, F. H.: Disszertáció Nr. 7476, ETH Zürich, 1984. p. 125.

24. Ungváry, F.: Acta Chim. Hung. 111, 117 (1982).

25. Ungváry, F., Markó, L.: J. Organomet. Chem. 219, 397 (1981).

26. Ungváry, F., Markó, L.: Organometallics, 1, 1120 (1982).

27. Például: Henrici-Olivé, G., Olivé, S.: The Chemistry of the catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide, Springer Vlg. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984, ppl. 187—201 és 221—223.

28. Ungváry, F., Markó, L.: Organometallics, 2, 1608 (1983).

29. Ungváry, F.: J. Chem. Soc. Chem. Commun., 824 (1984).

30. Heck, R. F.: J. Am. Chem. Soc., 85, 651 (1963).

31. Hoff, C. D., Ungváry, F., King, R. B., Markó, L.: J. Am. Chem. Soc., 106, (1984).

ÚJABB EREDMÉNYEK A KATALITIKUS CO + H_2 REAKCIÓBAN

SCHAY ZOLTÁN, GUCZI LÁSZLÓ

(Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest, Pf. 77, 1525)

BEVEZETÉS

Az 1973-ban bekövetkezett olajárrobbanás egyik következménye az volt, hogy a világon szinte mindenütt ismét elkezdték vizsgálni a CO + H_2 reakción alapuló szénhidrogén-szintézist. A 80-as évek elejére már szinte áttekinthetetlenné vált a téma irodalma, hiszen évente több száz közlemény jelent meg, részben magáról a reakcióról, részben a reakcióban használt katalizátorok készítéséről és jellemzéséről. A kiterjedt kutatómunka ellenére sem sikerült azonban gazdaságosan megvalósítható ipari eljárást kidolgozni. Egyedül Dél-Afrikában termelnek motorhajtóanyagot a CO + H_2 reakcióra alapozva az ún. SASOL-eljárásokkal. Ezt azonban inkább politikai kényszer, mint gazdaságossági megfontolások indokolják.

A kőolaj árának stabilizálódása, illetve enyhe csökkenése magával vonta a kutatás intenzitásának csökkenését. Azonban nyilvánvaló, hogy a szintézisgázon alapuló eljárások a kőolajkészletek szükségszerű kimerülése miatt a jövőben nagy jelentőségűek lesznek. A fosszilis széntartalékok becslések szerint pár száz évre elegendőek, míg a hulladék növényi anyagok megújuló, és így szinte kimeríthetetlen karbonforrást jelentenek, melyből viszonylag könnyen nyerhető szén-monoxid.

TÖRTÉNELMI ÁTTEKINTÉS

Sabatier és Senderens már 1902-ben beszámoltak arról, hogy CO, CO_2 és H_2 keverékét nikkel vagy kobalt katalizátor 200-300 ^{o}C közötti hőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson metánná alakítja.[1] A szintézisgázból való szénhidrogénszintézis megalkotóinak mégis Fischert és

Tropschot tekintjük, akik 1925-ben hosszan tartó szisztematikus kutatással elérték, hogy 1-7 bar nyomáson és 250—300 °C-on a reakcióban szinte kizárólag egyenesláncú szénhidrogének és ne alkoholok keletkezzenek.[2, 3] Az eljárást ipari méretekig fejlesztették főként Pichler közreműködésével[4] 5—30 bar nyomást alkalmazva és a második világháború alatt már közel 1 000 000 t szénhidrogént gyártottak évente. A kezdetben alkalmazott kobalt alapú katalizátort vas alapú katalizátor váltotta fel. Oxid-katalizátorokkal sikerült elágazó láncú szénhidrogéneket is előállítani nagy nyomáson, míg ruténium-katalizátoron 1000—2000 bar nyomáson 20 000-nél nagyobb molekulasúlyú alkánok keletkeznek. Mindezen eljárások lényegesen eltérnek az eredeti kis nyomású szintézistől, mégis összefoglalóan Fischer—Tropsch (F—T) reakciónak nevezünk minden heterogén katalitikus reakciót, melyben szintézisgázból szénhidrogének keletkeznek.

A reakció nemcsak technikai szempontból volt érdekes, hanem mechanizmusának vizsgálata alapvetően hozzájárult a katalízis tudományának fejlődéséhez. Fischer és Tropsch már 1926-ban megpróbálta a reakció mechanizmusát legalább nagy vonalakban megadni. Elképzelésük szerint a szén-monoxid-ból felületi karbid keletkezik, ami felületi metilén csoportokká hidrogéneződik, majd ezekből épülnek fel a szénhidrogének a

$$CO \longrightarrow C_s \longrightarrow (CH_2)_s \qquad \ldots$$

folyamat szerint. Véleményük szerint a C_s felületi karbid a mechanizmus kulcskomponense, és az oxigéntartalmú termékek, valamint a metán teljesen más úton képződnek.

1932-ben Fischer és Koch[5] a felületi karbid kialakulását a vas katalizátoron a

$$2CO \longrightarrow C_s + CO_2 \qquad \text{reakcióval,}$$

míg nikkelen és kobalton a

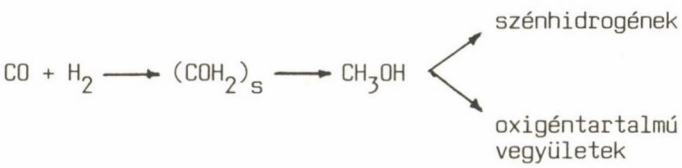
$$(CO)_s + H_2 \longrightarrow C_s + H_2O$$

reakcióval írták le. Elképzelésük szerint a szénhidrogének a $(CH_2)_s$ polimerizációjából keletkeznek kétféle módon: vagy először óriásmolekulák alakulnak ki, amelyek csak krakkolódás útján képesek a katalizátor felületéről eltávozni, vagy rögtön a végső hosszúságú szénlánc képződik.

A termékeloszlást a polimerizációs kinetikát leíró ún. Schulz-Flory eloszlással jól le lehet írni, ha feltételezik, hogy a lánc mindig egy szén-

atommal nő, valamint a lánczáródás és láncnövekedés valószínűsége független a lánchossztól.

Fischer tekintélye lehetetlenné tette, hogy aktív munkássága idején Németországban a karbid-elméletnek bármilyen kritikája is kialakulhasson. Angliában viszont már 1926-ban Elvins és Nash[6—9] oxigéntartalmú köztiterméket javasolt a



szkéma szerint. Hamai 1941-ben[10] és Eidus 1943-ban[11] lényegében hasonló mechanizmust javasoltak:

$$(CO)_s + (H_2)_s \longrightarrow (HCOH)_s \xrightarrow{+H_2} (CH_2)_s + H_2O$$

A $(HCOH)_s$ oxigéntartalmú köztitermék feltételezése jelenti a karbid-elmélettől való lényeges eltérést.

A karbid elméletet látszólag cáfoló tények az évek folyamán egyre gyűltek, és az 1950-es években az elméletet teljesen elvetették. Anderson és munkatársai 1951-ben[12] az enolos kondenzációs-mechanizmust javasolták. Szerintük a lánczáródási lépésben tér el a szénhidrogénszintézis és az oxigéntartalmú vegyületek képződése. Wender 1958-ban[13] a fémorganikus vegyületek analógiájára a CO beékelődéses mechanizmust javasolta.

Az 1970-es évek elején a megújuló kutatások ismét Fischer eredeti feltevését, a felületi karbid lényeges szerepét igazolták. Az első lépést a CO disszociatív adszorpciójának felismerése jelentette. UPS és XPS vizsgálatok bizonyították, hogy W-n[14] és Mo-en[15] kívül a tipikus F—T katalizátorkomponensnek számító Fe-n is[16] már szobahőmérsékleten keletkezik szén a CO kemiszorpció során. Magasabb hőmérsékleten Roberts és munkatársai Ni-en és Co-on is találtak szenet.[17, 18] Sőt Pt-án is jól lehetett mérni gravimetrikusan a Boudouard-reakcióban 250 ^{o}C-on keletkező szén mennyiségét.[19] További bizonyítékot jelentett, hogy a Ni/Al_2O_3 katalizátoron keletkező felületi karbidot nagy sebességgel lehetett metánná alakítani,[20] valamint, hogy ^{13}CO-ból képződött $^{13}C_s$ és $^{12}CO + H_2$ reakciójában nikkel filmen kezdetben csak $^{13}CH_4$ keletkezett.[21] A továbbiakban kiterjedt vizsgálatok indultak a felületi karbid szerepének tisztázására, valamint a láncnövekedés

egyes lépéseinek feltárására. A két konkurrens elmélet, a karbid és az oxigéntartalmú köztitermék elmélet kialakulásának történetét Smutek és Cerny[22] részletesen tárgyalja.

JELENLEGI ISMERETEINK A F—T REAKCIÓ MECHANIZMUSÁRÓL

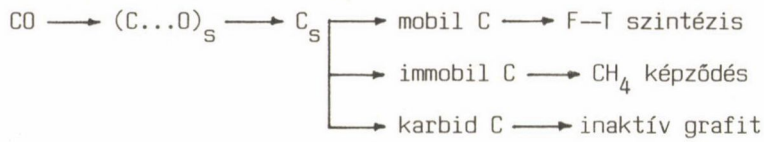
A termékek Schulz—Flory eloszlása egyértelműen bizonyítja, hogy a F—T szintézis alapvetően felületi polimerizációs reakció, és így három fő lépésből áll: láncindítás, egy szénatommal való láncnövekedés és lánczáródás.

A láncindítási lépés jelenlegi ismereteink szerint a CO-ból keletkező C_s felületi karbid kialakulása. Ez elvileg kétféle módon lehetséges, éspedig a szén-monoxid disszociatív adszorpciójával, vagy az adszorbeált CO diszproporcionálódásával, illetve H_2-vel való redukciójával. .

A láncnövekedésre is kétféle út bizonyítható. Tipikus F—T körülmények között főleg $(CH_x)_s$, egységek (x = 1, 2, 3) épülnek be az adszorbeált szénhidrogén láncba, legvalószínűbbnek a $(CH_2)_s$ beépülése látszik. Valószínű azonban, hogy CO is beépülhet[23] különösen palládium és platina katalizátorokon, így egyidejűleg kétféle láncnövekedési reakció versenyez egymással és a katalizátor, valamint a kísérleti körülmények szabják meg, melyik lesz elsődleges.

A lánczáródás legvalószínűbb módja az α-olefin deszorpciója. A telített szénhidrogének és más olefinek az α-olefin readszorpciója után, annak hidrogéneződésével, illetve izomerizálódásával keletkeznek.

A fentiekben vázolt mechanizmus részleteit kiváló összefoglaló munkák tárgyalják,[24, 25] ezért ezek ismertetését szükségtelennek érezzük. Saját kutatásainkat a mechanizmus legvitatottabb pontjára, a felületi karbid kialakulására és további átalakulásaira koncentráltuk. Ultranagy-vákuumban párologtatott Fe-Re filmeken[26] kimutattuk, hogy a CO adszorpcióját nem kíséri CO_2 keletkezése, vagyis a CO nem disszociatíven kemiszorbeálódik. A C-O kötés erősen lazult és a C és O atomok már különböző fématomokhoz kapcsolódnak. Csak hidrogén hatására szakad el a C-O kötés, miközben C_s és H_2O keletkezik. A keletkező aktív felületi karbidot Cab-O-Sil hordozós Fe-Ru katalizátorokon in situ Mössbauer mérésekkel sikerült kimutatnunk.[27] A keletkező C_s az első pillanatban mobilis és könnyen $(CH_2)_s$-sé hidrogénezhető, azonban egy része immobilizálódik, illetve inaktív felületi karbiddá alakul át,[28] az alábbi szkéma szerint:



A felületen levő hidrogén mennyisége és mozgékonysága döntően befolyásolja a keletkezett C_s további átalakulásának irányát, valamint a F—T reakció szelektivitását. Mivel a keletkező C_s önmagában gyorsan inaktív karbiddá, illetve grafittá alakul át, hidrogénszegény körülmények között főleg immobil C és inaktív karbid keletkezik. Nagy hidrogénfelesleg és nagyon mobilis hidrogén kemiszorpció esetén a C_s-ból $(CH_x)_s$ alakul ki, amely azonban további polimerizáció előtt a hidrogénnel nagyrészt metánná alakul, és csak kis részéből keletkezik hosszabb láncú szénhidrogén. Közepes hidrogénborítottság és mozgékonyság esetén hosszabb szénláncok is felépülnek, de egyidejűleg a C_s növekvő hányada immobilizálódik és grafittá alakul.

A fentiek szerint a F—T reakció szelektivitását a keletkező C_s reaktivitása, a reakcióhoz szükséges hidrogén felületi koncentrációja és mobilitása határozza meg. Az egyes katalizátorok közötti különbségek jórészt ezen hatásoknak tulajdoníthatók. Ezen kívül nem szabad elfelejtkeznünk a fém diszperzitásának szerepéről sem. Nyilvánvalóan a diszperzitás változása megváltoztatja a felületi szén és hidrogén jellemzőit, de ezen kívül nagy diszperzitás, illetve kis szemcseméret esetén a geometriai tényezők is előtérbe kerülnek.[29, 30] Az 1—2 nm-es szemcsében geometriailag nincs elég hely hosszabb szénláncok kialakulására, ezért főleg C_2-C_4 szénhidrogének keletkeznek. A fém diszperzitását, a koncentrációján és az elkészítés módján kívül a fém-hordozó kölcsönhatás is befolyásolja.[31] Tipikus példa a fentiekre a F—T reakcióban vizsgált vas-ruténium katalizátor, melyben a ruténium nemcsak stabilizálja a kis vasszemcséket, hanem a hidrogént is aktiválja, és így főleg rövid szénláncú szénhidrogének keletkeznek.

Köszönetnyilvánítás

Köszönet illeti a végzett munkáért az MTA Izotóp Intézet Katalizátor Kutató Csoportjának dolgozóit, Bogyay Istvánt, Lázár Károlyt, Matusek Károlyt és Stefler Sándornét.

ÖSSZEFOGLALÁS

A cikk röviden ismerteti a Fischer—Tropsch-reakció mechanizmusáról kialakult elméletek történetét, majd a jelenleg legvalószínűbbnek tartott karbid-elmélettel foglalkozik. Az aktív felületi mobilis szén immobilis szénné és inaktív grafittá alakulhat. A kemiszorbeált hidrogén mennyisége és mobilitása lényegesen befolyásolja a termékeloszlást.

SUMMARY

A short review is given on the historical development of ideas about the Fischer—Tropsch synthesis of hydrocarbons. The recently accepted carbide theory is outlined. Details are given about the transformations of surface carbon into immobile carbon and into inactive graphite. The importance of the hydrogen supply on the surface is emphasized in determining product selectivities.

IRODALOM

1. P. Sabatier, J. B. Senderens: Compt. rend., 134, 514 (1902).
2. F. Fischer, H. Tropsch: Ber. deutsch. Chem. Ges., 59, 830 (1926).
3. F. Fischer, H. Tropsch: Brennstoff-Chem., 7, 97 (1926).
4. H. Pichler: Adv. Catal., 4, 271 (1952).
5. F. Fischer, H. Koch: Brennstoff-Chem., 13, 428 (1932).
6. O. C. Elvins, A. W. Nash: Nature, 118, 154 (1926).
7. O. C. Elvins, A. W. Nash: Fuel in Sci. and Pract., 5, 263 (1926).
8. A. W. Nash: J. Soc. Chem. Ind., 45, 876 (1926).
9. O. C. Elvins: J. Soc. Chem. Ind., 46, 473 (1927).
10. S. Hamai: Bull. Chem. Soc. Japan, 16, 213 (1941).
11. Ya. T. Eidus: Izv. Akad. Nauk. SSSR, otd. khim. nauk, 65 (1943).
12. H. H. Storch, N. Golumbic, R. B. Anderson: The Fischer—Tropsch and Related Synthesis, Wiley, New York (1951).
13. I. Wender: Catal. Rev.-Sci. Eng., 14, 97 (1976).
14. D. E. Eastman, I. E. Demuth, J. M. Baker: J. Vac. Sci. Technol., 11, 273 (1974).
15. S. J. Atkinson, C. R. Brundle, M. W. Roberts: Chem. Phys. Lett., 24, 175 (1974).
16. K. Kishi, M. W. Roberts: J. C. S. Faraday I., 71, 1715 (1975).
17. R. W. Joyner, M. W. Roberts: J. C. S. Faraday I., 70, 1819 (1974).
18. R. B. Moyes, M. W. Roberts: J. Catalysis, 49, 216 (1977).

19. Z. Schay: Proc. 3rd Intern. Symp., Varna 1975, Publ. House of the Bulgarian Acad. Sci. (1978) 209.

20. P. R. Wentreek, B. J. Wood, H. Wise: J. Catalysis, 43, 363 (1976).

21. M. Araki, V. Ponec: J. Catalysis, 44, 439 (1976).

22. M. Smutek, S. Cerny: Inter. Rev. Phys. Chem., 3, 263 (1983).

23. M. Smutek: J. Mol. Catalysis, 24, 257 (1984).

24. P. Biloen, W. M. H. Sachtler: Adv. Catal., 30, 165 (1981).

25. K. Klier: Adv. Catal., 31, 243 (1982).

26. Z. Schay, L. Guczi: J. C. S. Faraday I., 78, 1911 (1982).

27. K. Lázár, Z. Schay, L. Guczi: J. Mol. Catalysis, 17, 205 (1982).

28. Z. Schay, L. Guczi: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 111, 607 (1982).

29. L. Guczi, Z. Schay, K. Matusek, I. Bogyay, G. Stefler: Proc. 7th Int. Congress on Catalysis (T. Seiyama, K. Tanabe, eds.), Kodansha Ltd., Tokyo 1981, Part A, 211.

30. L. Guczi, Z. Schay: Kémiai Közlemények, 57, 73 (1982).

31. Z. Schay, I. Bogyay, L. Guczi: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 119, 105 (1985).

SZÉN-MONOXID FELHASZNÁLÁSA HOMOGÉNKATALITIKUS REDUKCIÓKBAN ÉS HIDROGÉNEZÉSEKBEN

MARKÓ LÁSZLÓ, RADHI MAZIN A., PALÁGYI JÓZSEF, PÁLYI GYULA*

(Veszprémi Vegyipari Egyetem Szerves Kémiai Intézete és
*MTA Petrolkémiai Kutató Csoport, 8200 Veszprém, Schönherz Z. u. 8.)

BEVEZETÉS

Az egyik legnagyobb méretekben megvalósított homogénkatalitikus ipari eljárás az olefin hidroformilezés, melynek során szén–szén kettőskötést tartalmazó vegyületekből, CO-ból és H_2-ből állítanak elő aldehideket és alkoholokat. A reakció legrégebben ismert katalizátora a $Co_2(CO)_8$ (illetve a $HCo(CO)_4$), mely egyben a C=C, C=O, C=N és N=N kötések jó homogén hidrogénező és karbonilező katalizátora is.

Eddigi ismereteink szerint a $Fe(CO)_5$ és $HFe(CO)_4^-$ "rossz homogén katalizátorok" annak ellenére, hogy a $HCo(CO)_4$ és a $HFe(CO)_4^-$ izoelektronos komplexek és közöttük nagy a formai hasonlóság. Ezt a különbséget eddig azzal magyarázták, hogy a $Co_2(CO)_8$-tal ellentétben a $Fe(CO)_5$ nem képes a H_2 molekula aktiválására, amit az (1) és (2) reakciókkal szemléltethetünk:

$$Co_2(CO)_8 + H_2 \rightleftharpoons 2HCo(CO)_4 \qquad (1)$$

$$Fe(CO)_5 + H_2 \not\longrightarrow H_2Fe(CO)_4 + CO \qquad (2)$$

Ismeretes továbbá, hogy a $HCo(CO)_4$ könnyen szubsztituálható CO-ligandumokat tartalmaz, míg a $HFe(CO)_4^-$ szén-monoxid ligandumai (az erősebb fém–szén kötések következtében) nem szubsztituálhatók.

Nyilvánvaló, hogy a legolcsóbb átmenetifém — a vas — komplexeinek homogén katalizátorokként való felhasználása jelentős gyakorlati előnyökkel járhat. Az elmúlt néhány évben ezért részletesen vizsgáltuk a vas-karbonilok által katalizált homogénkatalitikus reakciókat. Előadásunkban az e területen elért kutatási eredményeinkről számolunk be.

A vas-karbonilok által katalizált vízgáz reakcióval (3) A. D. King és munkatársai foglalkoztak.[1]

$$CO + H_2O \xrightarrow[140\ ^oC,\ 40\ bar]{Fe(CO)_5,\ NaOH} CO_2 + H_2 \qquad (3)$$

Méréseket végeztek a vízgáz reakció hidrogéntermelő sebességének meghatározására, 200 °C alatti hőmérsékleten, pentakarbonil-vassal, lúgos metanol-víz oldatban. Ezzel a rendszerrel 2000 mól H_2/mól $Fe(CO)_5$·nap átalakulási számot értek el. Bázisként NaOH, Na_2CO_3, HCOONa egyformán hatásosak voltak. A reakció mechanizmusára az alábbi javaslatot tették:

$$Fe(CO)_5 + OH^- \longrightarrow HFe(CO)_4^- + CO_2$$

$$HFe(CO)_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2Fe(CO)_4 + OH^-$$

$$H_2Fe(CO)_4 \longrightarrow Fe(CO)_4 + H_2$$

$$Fe(CO)_4 + CO \longrightarrow Fe(CO)_5$$

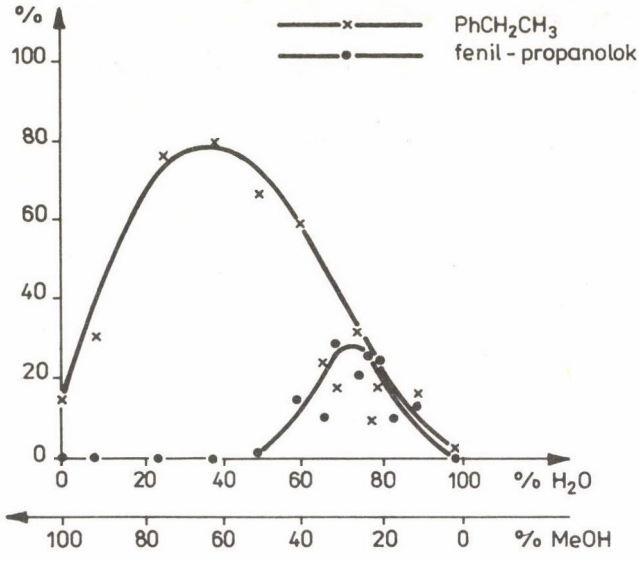
Alkoholok szintézisét olefinekből, szén-monoxidból és vízből (4) vaskarbonilok és bázis jelenlétében először Reppe írta le 1953-ban:[2]

$$CH_2{=}CH_2 + 3CO + 2H_2O \xrightarrow[120^o,\ 100\ bar]{Fe(CO)_5,\ R_3N} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + 2CO_2 \qquad (4)$$

Később kimutatták, hogy a reakció primer termékei aldehidek,[5] melyek ugyanezen katalizátorrendszer hatására hidrogéneződnek a megfelelő alkoholokká.[3—6] A pH növelése fokozza a hidrogénezés sebességét.

HIDROFORMILEZÉSI KÍSÉRLETEK[7]

Az előbbiekben ismertetett Reppe-féle hidroformilezésre eddig a legtöbb esetben etilént[2] vagy propilént[4—6, 8] használtak olefinként és nagyon korlátozott számú információ van a magasabb olefineknek ebben a reakcióban mutatott reakciókészségére. Egy-egy kísérletet írtak le ciklopenténnel,[3] pentén-1-gyel,[9] oktén-1-gyel[3] és vizsgálták a $KHFe(CO)_4$ és sztirol közötti sztöchiometrikus reakciót.[10] Az e területen végzett kutatásunk ezért arra irányult, hogy tisztázzuk a Reppe-féle hidroformilezés alkalmazhatóságát



1. ábra. Sztirol hidroformilezése szén-monoxid + vízzel, $Fe(CO)_5$ katalizátorral. Az etil-benzol és fenil-propanol izomerek (2-fenil-propanol + 3-fenil-propanol) hozama különböző H_2O/MeOH oldószerelegyekben. 10 mmol sztirol, 5,4 ml oldószer, 0,33 mmol $Fe_3(CO)_{12}$, 10 mmol bázis ($NaOH/Et_3N$ = 4/6), 140 °C, 100 bar CO, 3 óra

nagyobb molekulasúlyú olefinek átalakítására. Az így előállítható magasabb alkoholok mosószerek és PVC-lágyítók fontos alapanyagai lehetnek.

Kísérleteinkhez olefinként a sztirolt választottuk, hogy elkerüljük az olefinek izomerizálódását, ami ilyen körülmények között alifás olefinek használata esetén végbemehet.[3] Vas-karbonil katalizátorként a $Fe_3(CO)_{12}$-at használtuk könnyű kezelhetősége miatt; már régebben kimutattuk, hogy a munkánk során alkalmazott reakciókörülmények között a $Fe_3(CO)_{12}$ és a $Fe(CO)_5$ ugyanolyan hatékony.[11]

A kezdeti kísérletek, amelyeket az etilén és propilén Reppe-féle hidroformilezésénél alkalmazott körülmények között végeztünk (vizes oldat, 120—160°, 50—200 bar CO, Et_3N bázis) kevéssé voltak eredményesek. Csak nagyon kis mennyiségű etil-benzol képződött, és hidroformilezési termékeket egyáltalában nem találtunk. Ezért munkánkat két további paraméter vizsgálatára is kiterjesztettük:

a) bázisként $NaOH/Et_3N$ elegyet használtunk (ami hatásos az aceton redukciójánál izopropil alkohollá vas-karbonil-katalizátorral hasonló körülmények között),[11]

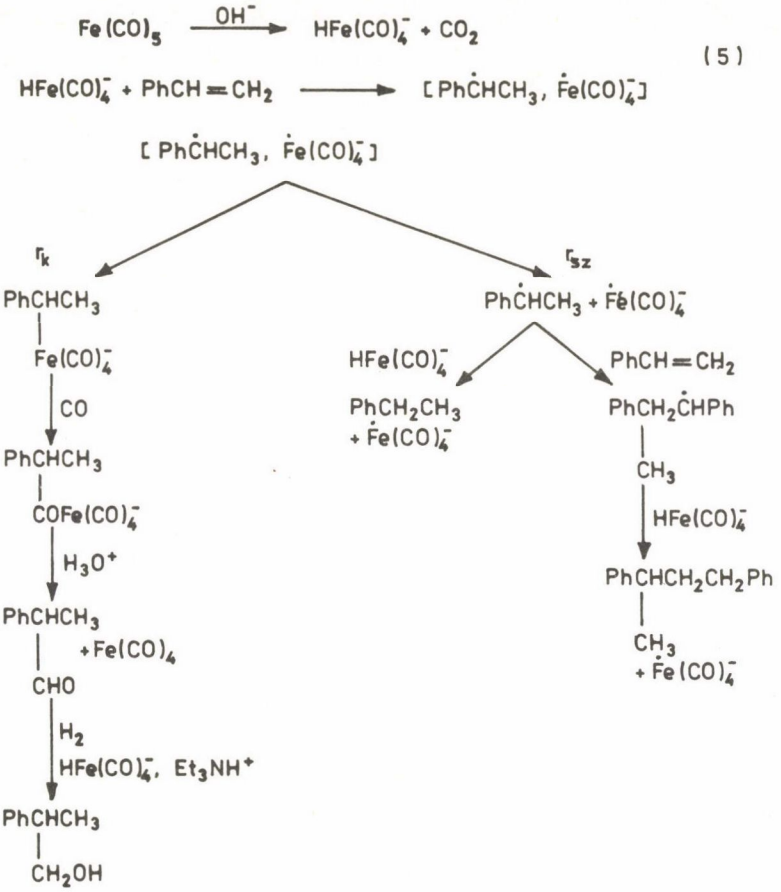
b) Oldószerként víz/metanol elegyet használtunk (ami lényegesen nagyobb sebességeket eredményez a vas-karbonilokkal katalizált vízgáz konverziónál alkalmazottakhoz hasonló körülmények között).[11]

Azt tapasztaltuk, hogy a hidroformilezés (amelyet az aldehidek hidrogénezése követ) optimális reakciókörülményei egy meglepően szűk tartományba, a $Et_3N/NaOH$ = 6/4 arány és a $H_2O/MeOH$ = 3/1 arány (1. ábra) közé estek. Bár az átalakulási számok (mól alkohol/mól vas) nem lépték túl a hármat még ilyen körülmények között sem, és így a ktalizátor aktivitása még mindig igen kicsi volt, az oldószer és a bázisösszetétel kedvező hatása nagyon jelentős volt, mivel a szokásos körülmények között (víz és Et_3N) alkohol gyakorlatilag nem képződött. Számításba véve gázkromatográfiás termékanalízisünk érzékenységét, ez azt jelentette, hogy a bázis és az oldószer megfelelő megválasztásának hatására a hidroformilezés sebessége legalább százszorosára növekedett.

A sztirol etil-benzollá történő hidrogénezésének sebessége egy másik oldószerösszetételnél ($H_2O/MeOH$ = 1/2) érte el maximumát. A bázisösszetétel hatása itt kevésbé volt jelentős, különösen ha egy metanolban gazdag oldószerelegyet használtunk, ami elősegítette a hidrogénezést.

A reakció harmadik terméke az 1,3-difenil-bután volt, amelyet GC/MS segítségével azonosítottunk. Képződése közelítőleg párhuzamos volt az etil-benzol képződésével, de nem lépte túl a 10 %-ot. Formálisan a sztirol hidrogénezett dimerjének tekinthető és ismereteink szerint ilyen típusú termékét korábban olefin hidroformilezésnél nem észleltek.

Néhány évvel ezelőtt H a l p e r n kimutatta, hogy sztirol $HMn(CO)_5$-nal történő sztöchiometrikus hidrogénezésénél gyökpár intermedier képződik.[12] Újabban kinetikai bizonyítékot szolgáltattunk hasonló gyökpár intermedierre sztirol szöchiometrikus hidrogénezésénél $HCo(CO)_4$-tal, valamint a $PhCH(CH)_3COCo(CO)_4$ szerkezetű acil-kobalt-karbonil képződésére sztirolból, $HCo(CO)_4$-ból és CO-ból.[13] Ezen analógiák, és az előbb leírt kísérleti eredmények alapján a következő lépéseket javasoljuk a sztirol reakciójának mechanizmusára a Reppe-féle hidroformilezés körülményei között:



(5)

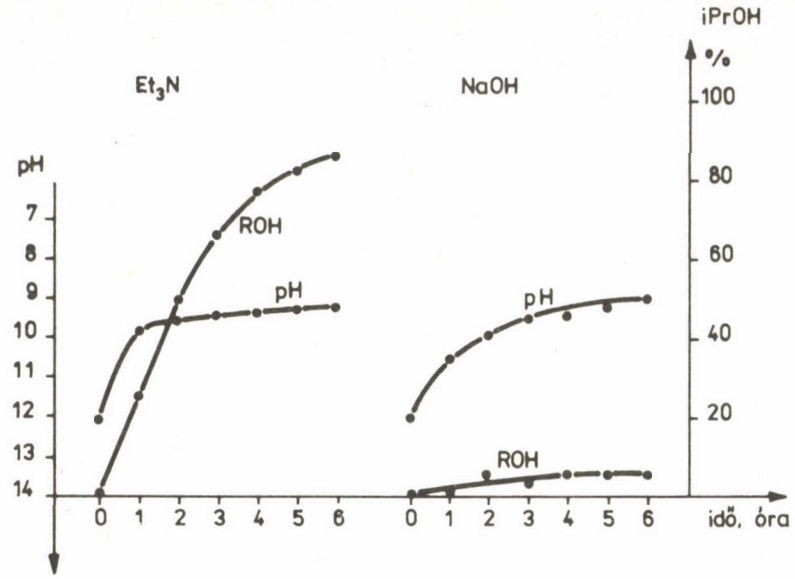
Ezen mechanizmus lényeges sajátossága a $[\dot{PhCHCH_3}, \dot{Fe}(CO)_4^-]$ gyökpár intermedier. Létezését két kísérleti megfigyelés alapján feltételeztük:

a) a difenil-bután képződése és

b) a nagy (10/1) elágazóláncú/lineáris alkohol arány.

Utóbbi éles ellentétben áll azzal, hogy propilén esetében ugyanilyen katalizátorrendszerrel túlnyomórészt n-butanol képződik.[8]

Minthogy a mechanizmusnak megfelelően a sztirol hidrogénezése és hidroformilezése ugyanazon gyökpár intermedieren keresztül játszódik le, relatív sebességeiknek (és így az alkohol és etil-benzol hozamoknak) a kombinációs (r_k) és a szökési (r_{sz}) reakciók arányától kell függnie. Ennek a két reakciónak erős függése az oldószer összetételtől először meglepőnek tűnik, de magyarázható két ellentétes tényező alapján:



2. ábra. Aceton redukciója szén-monoxid + vízzel, $Fe_3(CO)_{12}$ katalizátorral. Konverzió és pH a reakcióidő és a bázis minőségének függvényében. 100 mmol aceton, 54 ml víz, 3,3 mmol $Fe_3(CO)_{12}$, 10 mmol bázis, 100 °C, 100 bar CO

a) a metanol mennyiségének növekedése kedvez a sztirol és a $HFe(CO)_4^-$ közötti reakciónak, és így a gyökpár képződésének azáltal, hogy nő a sztirol oldhatósága a poláros fázisban;

b) a kombinációs reakcióút (hidroformilezés) valószínűsége nő az oldószermolekulák által alkotott kalitka (cage) "stabilitásával", ami valószínűleg annál nagyobb, minél nagyobb a gyökpárt körülvevő erősen asszociálódó vízmolekulák száma.

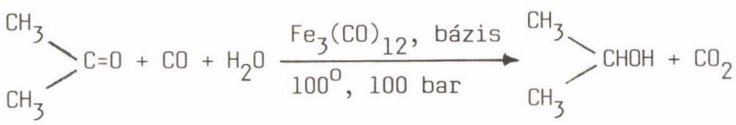
Ezen ellentétes tényezők eredményeképpen a metanol koncentráció növelése először növeli mind a hidroformilezés, mind pedig a hidrogénezés sebességét, de egy bizonyos határon túl csak a szabad α-fenil-etil gyökök képződésének, és így a hidrogénezésnek (és dimerképződésnek) kedvez. Igen nagy metanol koncentrációknál a (reakcióhoz szükséges) víz mennyisége válik elégtelenné, ami a reakciósebesség általános csökkenéséhez vezet.

A Reppe-féle hidroformilezést tehát nagyon oldószerérzékenynek találtuk. Ez tulajdonképpen várható is volt egy olyan reakciónál, amely két nem elegyedő fázisban játszódik le és ami magában foglalja (többek között) egy töltött és egy semleges részecseke kölcsönhatását. Eredményeink arra engednek következtetni, hogy más oldószerkombinációk még előnyösebbnek is bizonyulhatnak.

KETONOK HIDROGÉNEZÉSE[11, 14]

A sztirolból képződő hidroformilezési termékek tehát nem a várt aldehidek, hanem az azok hidrogénezésével képződő alkoholok voltak. Ez a kísérleti tény arra hívta fel a figyelmünket, hogy a vas-karbonilok feltehetően igen aktív katalizátorai a szerves karbonilvegyületek hidrogénezésének. További munkánk során ezért elsősorban ezt a katalitikus reakciót vizsgáltuk részletesebben.

Modellvegyületként acetont választottunk és ezt redukáltuk katalitikusan i-propil alkohollá, a vízgáz-reakció körülményei között vas-karbonilok és trietil-amin mint bázis jelenlétében 100 ^{o}C-on és 100 bar szén-monoxid nyomáson:[6]



(6)

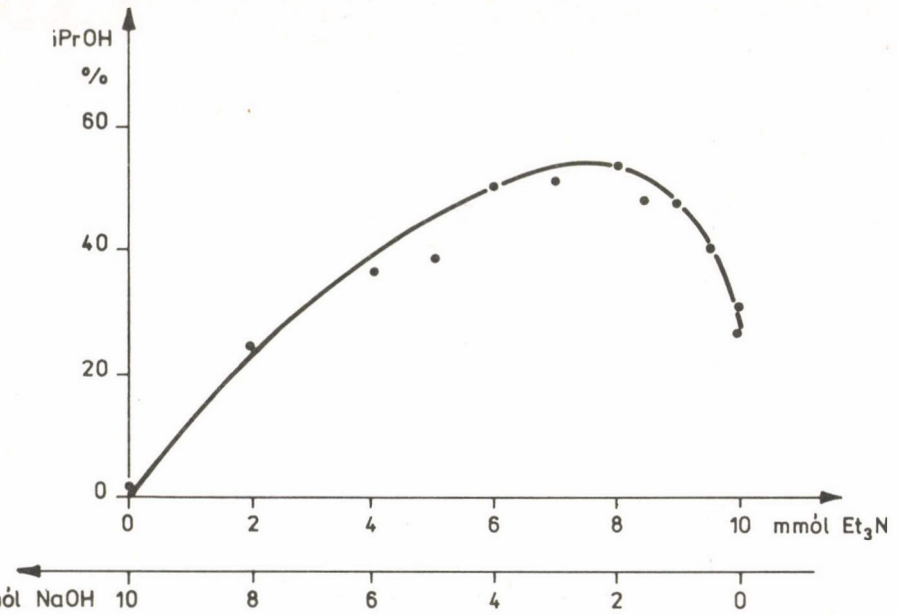
A $Fe_3(CO)_{12}$ és $Fe(CO)_5$ egyaránt hatásos katalizátoroknak bizonyultak. Megfelelő reakciósebességet csak lúgos pH mellett lehetett elérni, az oldat pH-ja azonban idővel csökkent (2. ábra). Ez két okra vezethető vissza. Egyrészt a keletkezett CO_2 (6) csökkenti az oldat pH-ját (pufferhatás). Valóban, szén-dioxidot adva a rendszerhez a konverzió erősen csökkent (1. táb-

1. táblázat

Aceton redukciója szén-monoxid + vízzel, $Fe_3(CO)_2$ katalizátorral

Bázis	Adalék	Konverzió, %
10 mmol Et_3N	-	72,3
10 mmol Et_3N	5 mmol HCOOH	25,5
10 mmol Et_3N	5 bar CO_2	4,3
10 mmol NaOH	-	4,6

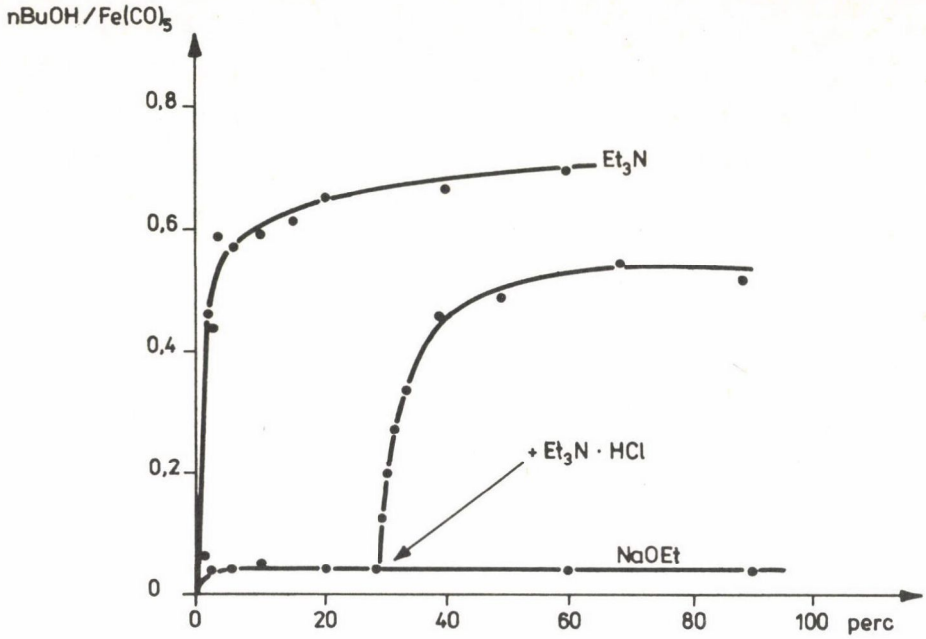
Reakciókörülmények: 10 mmol aceton, 5,4 ml víz, 0,33 mmol $Fe_3(CO)_{12}$, 100^{o}, 100 bar CO, 6 óra.



3. ábra. Aceton redukciója szén-monoxid + vízzel, $Fe_3(CO)_{12}$ katalizátorral. Bázisösszetétel-konverzió összefüggés. 10 mmol aceton, 5,4 ml víz, 0,33 mmol $Fe_3(CO)_{12}$, 10 mmol bázis, 100 °C, 100 bar CO, 2 óra

lázat). Másrészt a szén-monoxid is reagál az OH^- ionokkal[1] és hangyasav keletkezik, mely szintén csökkenti az oldat pH-ját. Ezzel összhangban a hangyasav hozzáadása ugyancsak csökkentette a konverziót (1. táblázat).

Ha bázisként Et_3N-t vagy NaOH-ot használtunk — azonos pH mellett — Et_3N esetében az aceton konverzió 72,3 %, míg NaOH esetében csak 4,6 % volt (1. táblázat és 2. ábra). A két bázis együttes alkalmazása esetén (3. ábra) a konverzió Et_3N/NaOH = 4/1 aránynál maximumot mutatott. Mindez arra engedett következtetni, hogy a OH^--ok mellett a bázissal bevitt kation is szerepet játszik a folyamatban. Ennek tisztázása érdekében sztöchiometrikus redukciós kísérleteket végeztünk n-butiraldehiddel. Trietil-aminnal és nátrium-etanoláttal előállítottuk a $(Et_3NH)[HFe(CO)_4]$, illetve a $NaHFe(CO)_4$ etanolos oldatát $H_2Fe(CO)_4$-ból[15] és mindkettőt reagáltattuk butiraldehiddel. A $(Et_3NH)[HFe(CO)_4]$ gyors reakciót adott és néhány perc után n-butanolt, $Fe(CO)_5$-at és $HFe_3(CO)_{11}^-$-t tudtunk azonosítani az oldatban. Az aldehid és $NaHFe(CO)_4$ között reakció gyakorlatilag nem játszódott le, ha azonban néhány perc után ekvivalens mennyiségű $Et_3N{\cdot}HCl$-ot adtunk az oldathoz, az alkoholképződés azonnal megindult (4. ábra). Ennek alapján nyilvánvaló, hogy a Et_3NH^+ kation is szükséges az aldehideknek alkohollá való hidrogénezéséhez.



4. ábra. n-Butiraldehid sztöchiometrikus hidrogénezése $HFe(CO)_4^-$ anionnal, Et_3N vagy NaOEt mint bázis jelenlétében. $Et_3N \cdot HCl$ adagolás hatása

Eredményeink alapján a katalitikus redukció mechanizmusára a következő reakciósort javasoljuk:

$$Fe(CO)_5 + OH^- \longrightarrow HFe(CO)_4^- + CO_2$$

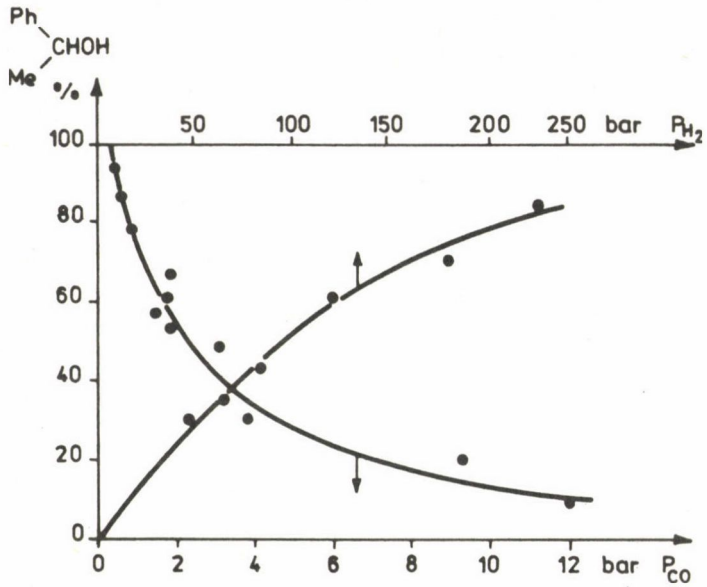
$$HFe(CO)_4^- + R_2C{=}O \xrightarrow{A_N} R_2C(HFe(CO)_4)-O^-$$

$$R_2C(HFe(CO)_4)-O^- + Et_3NH^+ \longrightarrow R_2C(HFe(CO)_4)-OH + Et_3N$$

$$R_2C(HFe(CO)_4)-OH \longrightarrow R_2CH-OH + [Fe(CO)_4]$$

$$[Fe(CO)_4] \xrightarrow{CO} Fe(CO)_5$$

$$[Fe(CO)_4] + HFe(CO)_4^- \longrightarrow HFe_3(CO)_{11}^-$$



5. ábra. Acetofenon hidrogénezése $Fe(CO)_5$ + Et_3N katalizátorral. A H_2 és CO parciális nyomás hatása. 10 mmol acetofenon, 1 mmol $Fe(CO)_5$, 4 ml Et_3N, 150 °C, 3 óra

Az aldehid alkohollá való hidrogénezéséhez szükséges két hidrogénatomot tehát a $HFe(CO)_4^-$ anion és a Et_3NH^+ kation szolgáltatják. Ez a két hidrogénatom a vízmolekulából származik a (7) és (8) reakcióegyenletek szerint:

$$Fe(CO)_5 + OH^- \longrightarrow HFe(CO)_4^- + CO_2 \qquad (7)$$

$$Et_3N + H_2O \rightleftharpoons Et_3NH^+ + OH^- \qquad (8)$$

Látva ezt a mechanizmust, felmerült az a gondolat, hogy nem lehetne-e a $Fe(CO)_5$ katalizátorhoz olyan reakciókörülményeket találni, amelyek a dihidrogén molekulának hasonló heterolitikus hasítását tennék lehetővé. Formálisan járhatónak ígérkezett a tercier-amin oldószerként való alkalmazása, ami a (9) reakció számára nyithatná meg az utat:

$$Fe(CO)_5 + H_2 + Et_3N \rightleftharpoons HFe(CO)_4^+ + Et_3NH^+ + CO \qquad (9)$$

$$H_2Fe(CO)_4 + CO \quad (\text{via } Et_3N)$$

2. táblázat

Acetofenon hidrogénezése $Fe(CO)_5$ katalizátorral, különböző oldószerekben és bázisok jelenlétében

10 mmol acetofenon, 1 mmol $Fe(CO)_5$, 4 ml oldószer, 150°, 100 bar H_2 (1,5 % CO-tartalommal), 3 óra

Oldószer	Bázis, mmol	Konverzió, %
Et_3N	-	61,6
Et_3N	PPh_3,1	0,5
Piridin	-	18,2[a]
$PhNEt_2$	-	0[b]
EtOH	-	1,2[b]
MeOH	MeONa,1	1,0[a]
MeOH	PhONa,5	7,8[a]
Hexán	-	1,4[b]

[a]Termék sötétvörös

[b]Csapadék a termékben

Ez a munkahipotézis helyesnek bizonyult. Előkísérleteink kimutatták, hogy 100 bar H_2 nyomáson, 100 °C felett a $Fe(CO)_5$ az acetofenon hidrogénezésének aktív katalizátora, ha Et_3N-t használunk oldószerként. Kísérleteinkhez a továbbiakban modellanyagként acetofenont használtunk és többnyire 150 °C-on, 100 bar kezdő nyomáson és Et_3N oldószerben dolgoztunk.

Úgy találtuk, hogy ilyen körülmények között a hidrogénezés sebessége nőtt a hidrogén nyomásával és csökkent a szén-monoxid parciális nyomásának növelésével (5. ábra). A különböző időpontokban vett minták azt mutatták, hogy a reakció acetofenonra nézve elsőrendű, így a katalitikus reakció mechanizmusára az induló lépéstől eltekintve az előbb már vázolt mechanizmust javasolhatjuk. Az új katalizátorrendszer aldehidek és ketonok hidrogénezésére használható.

Az amin (vagy általánosabban a bázis) szerkezete jelentősen befolyásolta a katalizátor aktivitását (2. táblázat). A vizsgált aminok közül a Et_3N

adta a legjobb eredményeket, a piridin valamivel kevésbé aktív rendszert szolgáltatott, míg az N,N-dietil-anilin nem volt aktív. Ez az aktivitási sorrend megfelel a bázikusságnak és azt bizonyítja, hogy a (9) reakció megfelelően erős bázist igényel. Ugyanezzel az okfejtéssel magyarázhatók a metanollal és tetrahidro-furánnal kapott negatív eredmények is. A Na-metanolátból vagy Na-fenolátból kialakuló katalizátorok kis aktivitását azonban ilyen módon magyarázni nem lehet, mivel mind a MeO^-, mind a PhO^- erős bázis. Ezekben az esetekben a protont átadó részecske (a R_3NH^+) hiánya okozhatja a kis sebességet, mint azt már korábban is kimutattuk. Tercier-foszfinok a reakciót erősen gátolták.

Azt a tényt, hogy a $HFe(CO)_4^-$ anion képződése nem az egyetlen követelménye az aktív hidrogénező katalizátor kialakulásának, világosan mutatták a katalitikus folyamat közben az autoklávból vett minták infravörös spektrumai. Ha Et_3N-t használtunk oldószerként és bázisként, az egyetlen vas-karbonil, melyet detektálni tudtunk, a $Fe(CO)_5$ volt, jelezve, hogy csak nagyon kis mennyiségű $HFe(CO)_4^-$ anion képződhetett a (9) egyenlet szerint. Ennek ellenére a hidrogénezés gyorsan lejátszódott. Másrészt, ha Na-metanolátot használtunk bázisként etanol oldószerben (azért használtuk ezt az oldószert, mert sokkal jobb infravörös spektrumokat szolgáltat, mint a metanol), jelentős mennyiségű $HFe(CO)_4^-$ anion volt látható a mintákban. Ilyenkor a vasnak kb. egynegyede volt $HFe(CO)_4^-$ formájában jelen, amint azt az 1890 cm^{-1}-es abszorpciós sáv intenzitása alapján becsülni lehetett (a maradék $Fe(CO)_5$ volt). Ennek ellenére hidrogénezés alig ment végbe, a reakció sebessége kb. két nagyságrenddel kisebb volt, mint a Et_3N-nal végzett kísérletnél. Ezek a megfigyelések egyeznek korábbi eredményeinkkel és a proton átadási lépés fontosságát bizonyítják.

A mechanizmus részlépése a $HFe(CO)_4^-$ anion nukleofil támadása a szerves karbonil csoporton. Ezt a feltételezést a 4-t-butil-ciklohexanon hidrogénezésénél kapott termékösszetétel is igazolja. Ennél a cisz izomernek a transz izomerrel szembeni túlsúlya összhangban van ugyanis azzal, hogy a karbonil szén-atomot a terjedelmes $HFe(CO)_4^-$ csoport elsősorban a sztérikusan kevésbé akadályozott ekvatoriális irányból támadja meg.

SCHIFF-BÁZISOK HIDROGÉNEZÉSE[16]

Munkánk további folytatásaként N-benzilidén-anilint hidrogéneztünk N-benzil-anilinné molekuláris hidrogénnel $Fe(CO)_5$ katalizátor jelenlétében

3. táblázat

N-benzilidén-anilin hidrogénezése $Fe(CO)_5$ katalizátorral, különböző oldószerekben

10 mmol N-benzilidén-anilin, 0,5 mmol $Fe(CO)_5$, 5 ml oldószer, 150°C, 120 bar H_2 (1,5 % CO-tartalommal), 3 óra

Oldószer	Konverzió, %
MeOH	98,0
EtOH	95,7
Aceton	56,3
Et_3N	63,9
$PhNEt_2$	31,1
Piridin	41,2
Toluol	34,6
Hexán	21,6

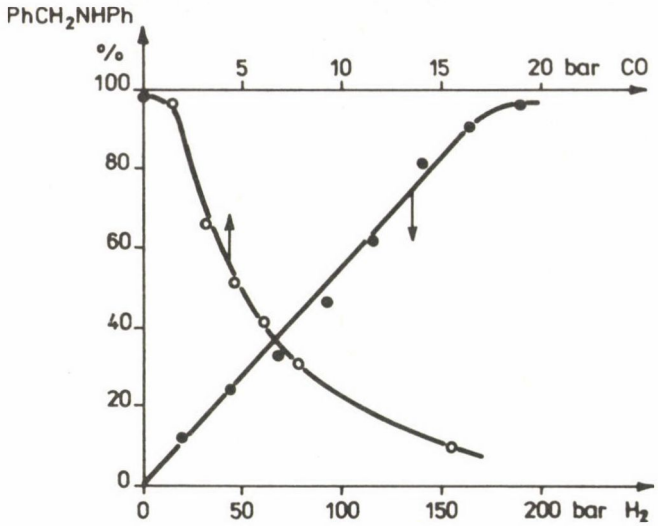
alkoholos oldatban 150 °C-on és 100 bar H_2 nyomáson. A különböző oldószerekben végzett kísérleteinket a 3. táblázatban foglaltuk össze. Ebből látható, hogy legelőnyösebb oldószernek a metanol bizonyult. Ilyen körülmények között a hidrogénezés sebessége nőtt a hidrogén nyomásával és csökkent a szén-monoxid parciális nyomásának emelésével (6. ábra).

Meglepő volt, hogy a hidrogénezés ez esetben nem igényelt külön bázist (pl. Et_3N-t). Feltehető ugyan, hogy maga a szubsztrátum szerepel bázisként, mivel azonban ez aromás amin származék, s mint ilyen, igen gyenge bázis, csak nagyon kis $HFe(CO)_4^-$ koncentrációt tud biztosítani a (10) egyensúly értelmében:

$$Fe(CO)_5 + H_2 + B \rightleftharpoons HB^+ + HFe(CO)_4^- + CO \qquad (10)$$

Kis $HFe(CO)_4^-$ koncentráció esetén viszont kis hidrogénezési sebességet várnánk, az eredmények azonban ennek ellenkezőjét bizonyítják.

A jelenség magyarázata az, hogy ebben a speciális esetben a (10) egyenlet egyben a szubsztrátum protonálását és ezzel aktiválását is jelenti. A



6. ábra. N-benzilidén-anilin hidrogénezése $Fe(CO)_5$ katalizátorral. A H_2 és CO parciális nyomása hatása. 10 mmol N-benzilidén-anilin, 0,38 mmol $Fe(CO)_5$, 5 ml metanol, 150 °C, 3 óra

képződött kation ugyanis nyilvánvalóan igen gyorsan fog reagálni a $HFe(CO)_4^-$ anionnal, a kis koncentrációkat tehát a részecskék nagy reaktivitása kompenzálja:

$$PhCH{=}NPh + Fe(CO)_5 + H_2 \underset{}{\overset{150\ ^oC}{\rightleftharpoons}} HFe(CO)_4^- + CO +$$

$$+ \left[PhCH\text{-}NHPh^+ \longleftrightarrow PhCH{=}NHPh^+\right]$$

$$\downarrow HFe(CO)_4^-$$

$$PhCHNHPh$$

$$|$$

$$HFe(CO)_4$$

$$\downarrow$$

$$PhCH_2HNPh + [Fe(CO)_4]$$

Ha a reakció mechanizmusára vonatkozó fenti feltevésünk helyes, akkor a $H_2Fe(CO)_4$ sztöchiometrikus reakcióban gyorsan kell hogy hidrogénezze az N-

benzilidén-anilint. Ezt kísérletileg is igazoltuk: $H_2Fe(CO)_4$ és PhCH=NPh reakciója hexános oldatban szobahőfokon szinte pillanatszerű:[11]

$$H_2Fe(CO)_4 + PhCH{=}NPh \longrightarrow PhCH_2NHPh \; [+ \text{"}Fe(CO)_4\text{"}]. \qquad (11)$$

Köszönetnyilvánítás

A szerzők kellemes kötelességüknek tartják, hogy köszönetet mondjanak Ötvös Irmának és Fekete Miklósnénak a gárkromatográfiás, Nagy Perge Klárának az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok elvégzéséért.

ÖSSZEFOGLALÁS

Vas-karbonilok tercier aminok mint bázisok jelenlétében katalizálják a sztirol hidroformilezését szén-monoxiddal és vízzel, továbbá az aldehidek és ketonok redukcióját szén-monoxiddal és vízzel, valamint molekuláris hidrogénnel. A sztirol hidroformilezése igen érzékeny az oldószer összetételére, mellékreakcióként olefin hidrogénezés és dimerizáció is lejátszódik. A ketonok és aldehidek hidrogénezésében a $HFe(CO)_4^-$ anion és a Et_3NH^+ kation viszik át a hidrogéneket a karbonilcsoportra. Schiff-bázisok hidrogénezése vas-karbonilokkal és molekuláris hidrogénnel külön bázist nem igényel.

SUMMARY

Iron carbonyls catalyze in the presence of tertiary amines as bases the hydroformylation of styrene with carbon monoxide and water and the reduction of aldehydes and ketones with carbon monoxide and water or with molecular hydrogen. The hydroformylation of styrene is very sensitive towards the solvent, olefin hydrogenation and dimerization are important side reactions. In the hydrogenation of ketones and aldehydes the hydrogens are transferred to the carbonyl group by the $HFr(CO)_4^-$ anion and the Et_3NH^+ cation. Hydrogenation of Schiff bases with molecular hydrogen and iron carbonyls does not need the addition of an extra base.

IRODALOM

1. A. D. King, R. B. King, D. B. Yang, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 1028.
2. W. Reppe, H. Vetter, Liebigs Ann. Chem., 582 (1953) 133.
3. H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, J. Amer. Chem Soc., 79 (1957) 6116.

4. H. C. Kang, C. H. Mauldin, T. Cole, W. Slegeir, K. Cann, R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 8323.

5. R. Pettit, C. Mauldin, T. Cole, H. Kang, Ann. N. Y. Acad. Sci., 295 (1977) 151.

6. R. Pettit, K. Cann, T. Cole, C. H. Mauldin, W. Slegeir, Adv. Chem. Ser. 173 (1979) 121.

7. J. Palágyi, L. Markó, J. Organomet. Chem., 236 (1982) 343.

8. N. Kutepow, H. Kindler, Angew. Chem., 72 (1960) 802.

9. R. Laine, J. Org. Chem., 45 (1980) 3370.

10. H. Masada, M. Mizuno, S. Suga, Y. Watanabe, Y. Takegami, Bull. Chem. Soc. Jpn., 43 (1970) 3824.

11. L. Markó, M. A. Radhi, I. Ötvös, J. Organometal. Chem., 218 (1981) 369.

12. R. L. Sweaney, J. Halpern, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 8335.

13. G. Pályi, F. Ungváry, V. Galamb, L. Markó, Coord. Chem. Revs., 53 (1984) 37.

14. L. Markó, J. Palágyi, Transition Met. Chem., 8 (1983) 207.

15. W. Hieber, F. Leutert, Z. Anorg. Allg. Chem., 204 (1932) 145.

16. M. A. Radhi, L. Markó, J. Organomet. Chem., 262 (1984) 359.

A METANOL KATALITIKUS AKTIVÁLÁSÁNAK MODELLREAKCIÓI

PÁLYI GYULA
(MTA Petrolkémiai Kutató Csoport, Veszprém, Schönherz Z. u. 8.)

TASI MIKLÓS
(VVE Szerves Kémiai Intézet, Veszprém, Schönherz Z. u. 8.)

BEVEZETÉS

Az 1970-es években érdekesen találkozott egy gazdasági-politikai és egy tudományos-ipari tendencia. Az előbbi az "olajválságnak" nevezett sokoldalú tünetcsoport, mely a kutató-fejlesztő tevékenységben érdekeltek figyelmét újból a szén mint vegyipari nyersanyag felé terelte,[1—3] az utóbbi pedig a modern vegyipar azon igénye, hogy termékláncolatát minél egyszerűbb szerkezetű molekuláknál kezdje. Így a szerves termékek C_2-C_6 szénatomszám tartományban elhelyezkedő primer kiindulási anyagai helyett már a C_1-molekulák és az ezekből kiinduló szelektív szintézisek felé fordult az érdeklődés.[3—6]

Mostanra erősen kétségessé vált, hogy a szénalapú kémia komoly ipari visszatérése a következő 10—15 évben várható lenne, de az érdeklődés a C_1-kémia iránt továbbra is élénk, különösen az oxigéntartalmú C_1-molekulák (CO, CO_2, CH_2O, CH_3OH) esetében. Bizonyos jelek arra mutatnak, hogy ezek közül a metanol már a nem is túl távoli jövőben hasonló fontosságú szerepet fog játszani a vegyiparban, mint ma az etilén és a propilén.[3, 7]

E szempontok figyelembevételével néhány éve foglalkozni kezdtünk a metanol átmenetifém-karbonilokkal történő homogénkatalitikus átalakításának egyes problémáival. Jelen dolgozatban a metanol CO/H_2-vel etanollá történő alakításával (homologizálás) foglalkozunk /(1), (2) egyenlet, 1. ábra/.

$$CH_3OH + CO + 2H_2 \xrightarrow{\text{kat.}} CH_3CH_2OH + H_2O \qquad (1)$$

$$CH_3OH + 2CO + H_2 \xrightarrow{\text{kat.}} CH_3CH_2OH + CO_2 \qquad (2)$$

Ahhoz, hogy a metanol szén és oxigén atomja közé beékeljünk egy CH_2-csoportot, vagy a C-O kötést kell felhasítani, majd egy új C-O kötést kiala-

Katalizátorok (Rh, Ni)	⟶	Hidrogénező aktiválás
Promotorok (NR_3, PR_3)	⟶	Szelektivitás növelése
Aktivátorok (I_2, I^-)	⟶	A reakció gyorsítása
Alapkatalizátorok (Co, Ru)	⟶	Katalízis

1. ábra. A metanol-homologizálás katalizátorrendszerei

kítani, vagy pedig az egyik C-H kötés helyén kell metilcsoportot kialakítani. Energetikailag a metanolban található három kötésfajta meglehetősen közel áll egymáshoz (2. ábra), tehát nagymértékben a reakciókörülményektől fog függeni, melyik reagál viszonylag nagyobb valószínűséggel.

A metanol kobalttal katalizált homologizálásával számos tanulmány és szabadalom foglalkozik.[4, 9, 10] A reakció főbb lépéseit illetően általában megegyeznek a vélemények, de a folyamat mechanizmusára vonatkozó elképzelések nagymértékben ellentmondók. Ezek a főbb lépések a következők:

Alkil-kobalt-karbonil[13] képződik (3), ebbe szén-monoxid ékelődik be[14,15] (4), a képződő acetil-kobalt-karbonil acetaldehiddé[16, 17] redukálódik (5), majd az acetaldehidet a katalizátor etanollá hidrogénezi[18] (6).

$$CH_3OH \xrightarrow{[Co]} CH_3CoL_x \qquad (3)$$

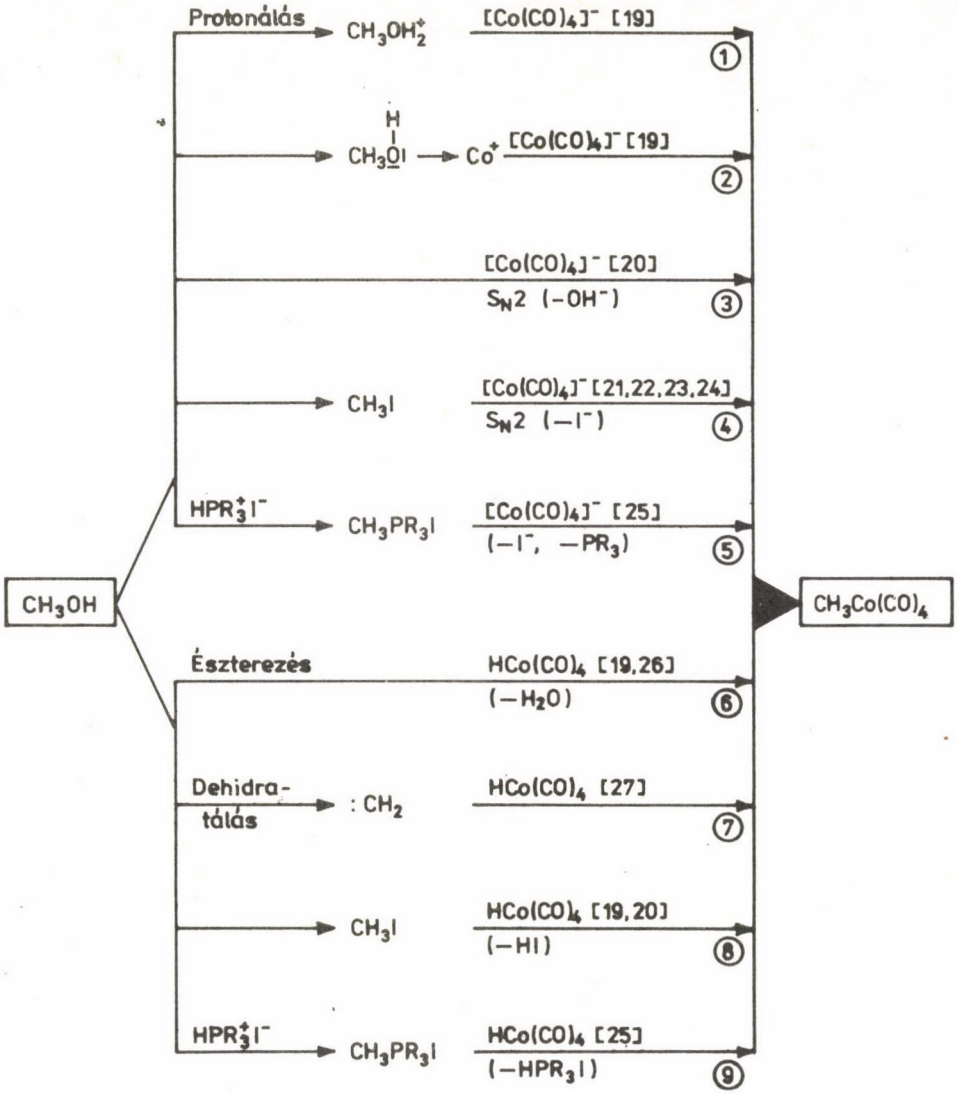
$$CH_3CoL_x \xrightarrow{CO} CH_3C(O)CoL_x \qquad (4)$$

$$CH_3C(O)CoL_x \xrightarrow{H_2} CH_3CHO + HCoL_x \qquad (5)$$

$$CH_3CHO \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2OH \qquad (6)$$

	H —	CH_2 —	O —	H
Kötésenergia (kJ/mol)	413	351	467	
pK_a	~20		16	

2. ábra. A metanol aktiválási lehetőségei



3. ábra. Alkil-kobalt kötés kialakulása $[Co(CO)_4]^-$ (1-5 út) és $HCo(CO)_4$ (6-9 út) intermedieren keresztül

A vélemények különösen a (3) lépés tényleges természete körül csapnak össze. A 3. ábrán összefoglaltuk a fontosabb elképzeléseket. A (4), (5) és (6) lépések a hidroformilezésből aránylag jól ismertek, bár finom-mechanizmusuk még közel sem tisztázott, különösen a (6) lépésé.

A téma ilyen állása arra késztetett, hogy egyszerű modellkísérleteket hajtsunk végre[28] annak felderítésére, hogyan is reagálhat a metanol a katalizátorrendszer egyes komponenseivel, illetve olyan vegyületekkel, melyek a rendszerben képződhetnek.

EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Első kísérletsorozatunk az elemi jód és oktakarbonil-dikobalt egymásra hatásának újravizsgálatára vonatkozott. E reakcióval előttünk két laboratórium is foglalkozott; szerintük az első "megfogható" lépés jód-kobalt-tetrakarbonil képződése (7).[34, 35]

$$Co_2(CO)_8 + I_2 \xrightarrow[\text{v. THF}]{\text{cetán}} ICo(CO)_4 \qquad (7)$$

Egyikük sem ad viszont pontos kísérleti leírást és a közölt spektroszkópiai adatok is csak részben voltak reprodukálhatók. Mi kimutattuk, hogy telített és aromás szénhidrogénekben rossz hozammal, THF-ben jó hozammal a (7) reakció valóban lejátszódik, ha fény kizárásával hajtjuk végre. A $ICo(CO)_4$ nem különösebben fényérzékeny, valószínűleg a reakció egyik intermedierje az. A (7) reakció termékét ugyan nekünk sem sikerült elkülönítenünk, de infravörös ν(C-O) spektrumát több oldószerben is fel tudtuk venni, valamint trifenilfoszfin-származékát analitikailag tisztán el tudtuk különíteni. Tekintettel arra, hogy a polárosabb közeg a $ICo(CO)_4$ képződésének kedvez, elképzelhető, hogy a $I_2/Co_2(CO)_8$ katalizátorrendszerben a kobaltkarbonil egy része e vegyület formájában van jelen.

A másik kézenfekvő kísérletsorozat oktakarbonil-dikobalt és metanol (ill. más alkoholok) reakciójának újravizsgálata volt. E téren ismeretes, hogy alkoholok mint Lewis-féle bázisok reagálnak az oktakarbonil-dikobalttal (8).[36–38] Indirekt módszerekkel valószínűsítették, hogy e

$$3Co_2(CO)_8 + 2nB \longrightarrow 2[Co(B_n)][Co(CO)_4]_2 \qquad (8)$$

(B = ROH)

reakció köztes terméke a $[Co(CO)_4(B)]^+$ instabilis kation.[39] Mi az alkoholok alkálifémsóit reagáltattuk oktakarbonil-dikobalttal és szilárd/folyadék fázisátviteli katalizátorként koronaétereket használtunk. A (9) reakciót

$$Co_2(CO)_8 + ROM(cr) \xrightarrow[CO]{Et_2O \text{ v. } THF} ROC(O)Co(CO)_4 + M[Co(CO)_4] \qquad (9)$$

R = Me, c-Hex, M = Na, K

észleltük. A (9) reakció két fontos információt szolgáltat. Egyrészt azt jelzi, hogy jód-mentes $Co_2(CO)_8$ katalizátor jelenlétében is képződhet a reakcióban semleges kobalt-karbonil, másrészt e reakció az első példa a $Co_2(CO)_8$ hard-bázisokkal végrehajtott diszproporcionálódási reakciójában a Co(I) intermedier előállítására.

A következő lépés $ICo(CO)_4$ és metanol (ill. más alkoholok) reakciójának vizsgálata volt. E téren semmiféle irodalmi előzmény nem állt rendelkezésre. Az alkoholt ez esetben is alkáli-alkoholát formájában vittük reakcióba, koronaéter szilárd/folyadék fázisátviteli katalizátort alkalmazva. E reakcióban szintén alkoxi-karbonil-kobalt-tetrakarbonilok képződését észleltük (10).

$$ICo(CO)_4 + ROM(cr) \xrightarrow[\text{v. THF}]{\text{hexán}} ROC(O)Co(CO)_4 + M(cr)I, \qquad (10)$$

ahol R = Me, Et, i-Pr, T-Bu, n-Pent, n-Dec, c-Hex, Bz, $Bz(Cr(CO)_3)$, 2-Ph-Pr, Allil, Ph, o-Me-Ph, p-t-Bu-Ph, p-MeO-Ph, p-Br-Ph, α-Naftil, β-Naftil.

Megfigyeltük, hogy a (10) reakció nem egy lépésben játszódik le. Azt találtuk, hogy az intermedier egy olyan anionos komplex, melyben a I és az RO csoport egyaránt jelen van (11).

$$ICo(CO)_4 + ROM(cr) \longrightarrow M(cr)[ICo(COOR)(CO)_3] \qquad (11)$$

$$M(cr)[ICo(COOR)(CO)_3] \underset{M(cr)I}{\overset{CO}{\rightleftharpoons}} ROC(O)Co(CO)_4 + M(cr)I \qquad (12)$$

Az ionos komplex szerkezetét spektroszkópiai érvekkel, analógiákkal[40–44] és azzal támasztottuk alá, hogy $ROC(O)Co(CO)_4$-ből kiindulva M(cr)I-ot adagolva a (12) reakciót (egyensúlyt) visszafelé is meg tudtuk valósítani.

Érdekesnek látszott megvizsgálni, hogy maguk az $ROC(O)Co(CO)_4$ összetételű komplexek hogyan reagálnak alkoxid anionnal. Azt találtuk, hogy a (11) reakcióhoz hasonló folyamat játszódik le (13).

$$ROC(O)Co(CO)_4 + ROM(cr) \longrightarrow M(cr)[Co(COOR)_2(CO)_3] \qquad (13)$$

E megfigyelés és az idézett néhány irodalmi analógia arra utaltak, hogy egész sor $[XYCo(CO)_3]^-$ létezhet, ahol X és Y egyaránt lehet azonos és különböző egyelektronos ligandum is. E feltevésből kiindulva megvizsgáltuk olyan vegyületeknek a reaktivitását jodidionnal szemben, melyeknek a homologizálásban játszott intermedier szerepét illetően az irodalom megegyezik. Ezek az alkil- és az acil-kobalt-karbonilok. Azt észleltük, hogy e két vegyülettípus a (14) és (15) reakciókban feltüntetett módon reagál jodiddal.

$$EtOOCCH_2Co(CO)_4 + K(cr)I \longrightarrow K(cr)[EtOOCH_2C(O)Co(I)(CO)_3] \qquad (14)$$

$$CH_3C(O)Co(CO)_4 + K(cr)I \longrightarrow K(cr)[CH_3C(O)Co(I)(CO)_3] \qquad (15)$$

Figyelemreméltó, hogy bár az $EtOOCCH_2Co(CO)_4$ azon kevés alkil-kobalt-karbonil közé tartozik, melyek stabilisak a szén-monoxid beékelődéssel szemben,[13, 45] ennek ellenére a jodiddal szubsztituált származék acil-típusú komplex. Ez azt jelenti, hogy a jodid ligandum beépülése elősegíti a szén-monoxid reakcióját az alkil-C, Co kötéssel.

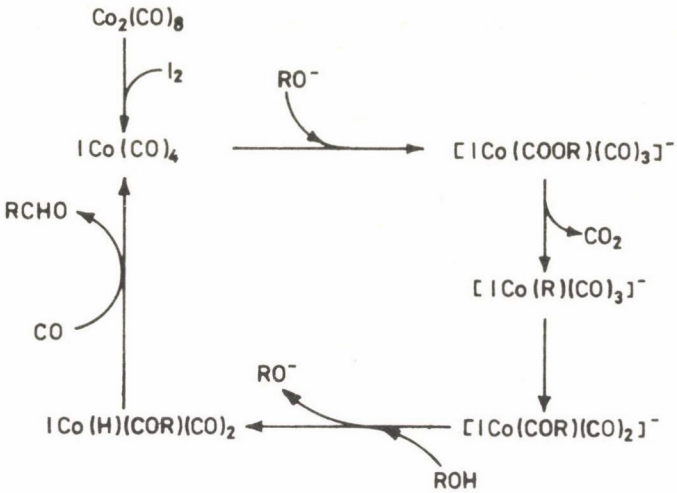
Ezt a kérdést más oldalról is megvizsgáltuk. Stabilis alkil-kobalt-karbonilt jód metanolos oldatával reagáltatva a (16) reakciókat észleltük.[29] A malonészter keletkezése

$$EtOOCCH_2Co(CO)_4 \xrightarrow{I_2/MeOH} \begin{cases} ICH_2COOEt \\ CH_3COOEt \\ CH_2(COOEt)(COOMe) \end{cases} \qquad (16)$$

is arra enged következtetni, hogy e rendszerben egy egyébként stabilis alkil-kobalt-karbonil is karbonileződik.

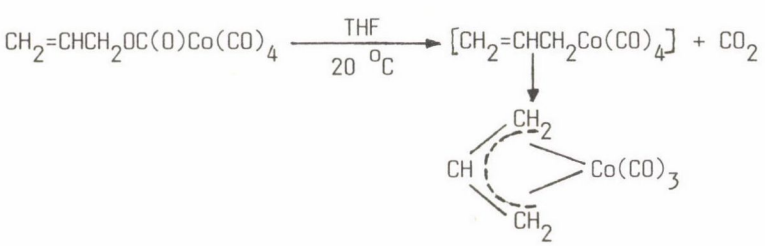
Az előzőekben vázolt kísérletekből kibontakozó kémiának még egy további érdekes vetületét is igyekeztünk felderíteni. Az $ROC(O)Co(CO)_4$ vegyületek úgy is tekinthetők, mint olyan alkil-kobalt-karbonil származékok, melyekben az alkil-C,Co kötésbe egy molekula szén-dioxid C,O beékelődést szenvedett.*

*Megjegyzendő, hogy ezen belül is kétféle orientáció képzelhető el: R-C(=O)-Co vagy R-O-C(=O)-Co.[46, 47]



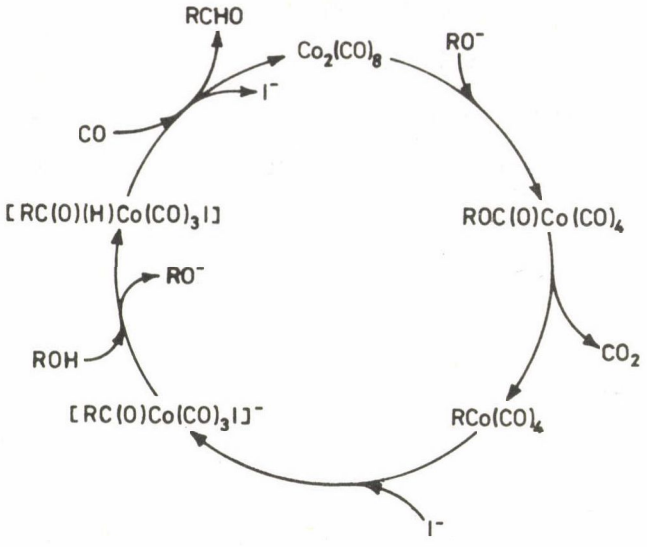
4. ábra. Jóddal elősegített homologizálás lehetséges mechanizmusa

Ez a felfogás nemcsak formális: igen reakcióképes hidrido-, illetve alkil-kobalt-foszfin komplexek és szén-dioxid reakciójának termékeiből $ROC(O)CoL_x$ (R = H, alkil) típusú intermedierek kialakulására következtetnek.[48–52] Mi a problémát a másik oldalról közelítettük meg: megkíséreltük a $ROC(O)Co(CO)_4$ vegyületek termikus dekarboxilezését. Abból kiindulva, hogy a dekarboxilezési reakciónak akkor van esélye, ha a fémorganikus termék várhatóan nagyon stabilis, az R = allil rendszert vizsgáltuk. Az alliloxi-karbonil-kobalt-tetrakarbonil nagyon érzékeny anyag —78 °C-on infravörös ν(C-O) spektrumával jellemezhető. Szobahőmérsékletre melegítve a (17) reakciót észleltük. A reakcióban keletkező



(17)

szén-dioxidot $BaCO_3$ formájában ($Ba(OH)_2$-dal) kötöttük meg, míg az η^3-allil-kobalt-trikarbonilt a jól ismert infravörös spektruma[53] alapján azonosítottuk. Az intermedierként feltételezett σ-allil-kobalt komplexet eddig nem sikerült kimutatnunk.



5. ábra. Jodiddal elősegített homologizálás lehetséges mechanizmusa

E kísérletek alapján lehetőség nyílik arra, hogy a homologizálás mechanizmusának korábbi ellentmondó hipotézisei helyett olyan reakciósort javasoljunk, melynek nagy része legalább olyan vegyületeken, illetve reakciókon alapszik, melyeket az előzőekben vázoltunk. Javaslatunk figyelembe veszi a vízgáz-egyensúly átmenetifémekkel katalizált változatának mechanizmusával kapcsolatos elképzeléseket (P e t t i t[54] és F o r d[55, 56]) is. Az alkohol C,O kötésének dekarboxilezés révén történő aktiválása összhangban lenne azokkal a megfigyelésekkel, melyek szerint a homologizálás termékei között szén-dioxidot találtak,[4] továbbá azzal, hogy míg az (1) reakció sztöchiometriája CO/H_2 = 1/2 arányt követel meg, az optimális eredményeket eddig mégis CO-ban gazdagabb 1 : 1-es aránnyal érték el.[4] Mechanizmus-javaslatainkat a 4. és 5. ábrán mutatjuk meg. Meg kell jegyezni, hogy ezek természetesen egyelőre munkahipotézis jellegűek.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők kellemes kötelességüknek tartják, hogy megköszönjék a munkával kapcsolatos megbeszéléseket M a r k ó László akadémikusnak, U n g v á r y Ferenc és G a l a m b Vilmos kandidátusoknak, valamint a kísérleti munkához nyújtott lelkes segítséget P o s z t o r Zsuzsának és R a n g a Tibornak.

ÖSSZEFOGLALÁS

Szerzők a szénkémia egyik időszerű, fontos problémáját, a metanol szénmonoxiddal és hidrogénnel végzett katalitikus homogenizálását tárgyalják, összefoglalva az irodalmi közléseket és saját kísérleteiket. Új hipotézist adnak a metanol átmenetifémekkel katalizált homologizálásának mechanizmusára, mely egyrészt figyelembe veszi a vízgáz-egyensúly átmenetifémekkel katalizált változatának mechanizmusára vonatkozó ismert hipotézist, másrészt jól összeegyeztethető a kísérleti tapasztalatokkal.

SUMMARY

On summarizing the data of literature and the results of their own experiments, one of the actual, very important problems of coal chemistry, the catalytic homogenization of methanol by means of carbon monoxide and hydrogen is discussed in detail by the authors. A novel hypothesis is presented for the mechanism of methanol homologation catalyzed by transition metals. This hypothesis, is taking into account on one hand the known hypothesis concerning the mechanism of the variant of the water gas equilibirum catalyzed by transition metals, proved to compatible, on the other hand, with the experimental observations.

IRODALOM

1. J. Falbe (Herausg.): Chemierohstoffe aus Kohle. G. Thieme Verl., Stuttgart, 1977.
2. Kováts G., Magyar Kém. Lapja, 34, 1; 65 (1979).
3. A homogénkatalitikus szempontból ezt a kérdést a közelmúltban részletesen elemeztük: Pályi Gy., Kémiai Közlemények, sajtó alatt.
4. W. Keim (Ed.): Catalysis in C_1 Chemistry. Riedel, Dordrecht, 1983.
5. R. A. Sheldon: Chemicals from Synthesis Gas. Riedel, Dordrecht, 1983.
6. 1983-ban új nemzetközi folyóirat indult C_1 Molecule Chemistry címmel (szerk. Igor Thatchenko, Paris).
7. Összehasonlításul két adat: az USA etilén + propilén termelése 1982-ben 18,5 Mt, a világ metanol termelése 1981-ben 12 Mt.[4, 8]
8. Chem. Eng. News, 62 (4), 32 (1984).
9. H. Bahrmann, B. Cornils, Chemiker-Ztg., 104, 39 (1980).
10. Tasi M., Pályi Gy., Magyar Kém. Lapja, 51, 190 (1986).
11. L. Pauling: Die Natur der Chemischen Bindung. Verl. Chem., Weinheim, 3 Aufl., 1968. p. 80.
12. H. F. Ebel: Di Acidität der CH-Sauren. Thieme, Stuttgart, 1969. A C, H disszociációra vonatkozó adat rokon szerkezetű vegyületek viselkedése alapján becsült érték.
13. V. Galamb, G. Pályi, Coord. Chem. Rev., 59, 203 (1984).

14. F. Calderazzo, Angew. Chem., 89, 305 (1977).

15. E. J. Kuhlman, J. J. Alexander, Coord. Chem. Rev., 33, 185 (1980).

16. J. Falbe: Syntheses with Carbon Monoxide. Springer, Berlin, 1970.

17. J. Falbe (Ed.): New Syntheses with Carbon Monoxide. Springer, Berlin, 1980.

18. L. Markó, Proc. Chem. Soc., 67 (1962).

19. I. Wender, Catal. Rev., 14, 97 (1976).

20. N. V. Kutepov, W. Himmele, H. Hochenschutz, Chem.-Ing. Techn. 37 (4), 383 (1965).

21. J. Gauthier-Lafaye, R. Perron, Y. Colleuille, J. Mol. Catal., 17, 339 (1982).

22. J. T. Martin, M. C. Baird, Organometallics, 2, 1073 (1983).

23. W. R. Pretzer, A. Kobylinski, Ann. N. Y. Acad. Sci., 333, 58 (1980).

24. F. Ungváry, L. Markó, J. Organomet. Chem., 193, 379 (1980).

25. H. Bahrmann, W. Lipps, B. Cornils, Chemiker-Ztg., 106, 249 (1982).

26. I. Wender, R. Levine, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., 71, 4160 (1949).

27. K. H. Ziesecke, Brennstoff-Chem. 33, 385 (1952).

28. A kísérleti anyag nagy részét közöltük, előadtuk, ill. sajtó alatt van.[29–33]

29. M. Tasi, V. Galamb, G. Pályi, J. Organomet. Chem., 238, C31 (1982).

30. Tasi M., Ungváry F., Pályi Gy., XVIII. Komplexkémiai Kollokvium, Kecskemét, 1983. máj. 30.—jún. 1.

31. Tasi M., Pályi Gy., XIX. Komplexkémiai Kollokvium, Visegrád, 1984. máj. 28—30.

32. M. Tasi, G. Pályi, XIth Internat. Conf. Organomet. Chem., Callaway Gardens, Ga. USA, Oct. 10—14, 1983. Abstracts, p. 140.

33. M. Tasi, G. Pályi, Organometallics, 4, 1523 (1985).

34. M. Pankowski, M. Bigorgne, C. R. Acad. Sci. Paris (C), 264, 1382 (1967).

35. R. A. Jones, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, Organometallics, 2, 1437 (1983).

36. I. Wender, H. W. Sternberg, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., 74, 1216 (1952).

37. W. Hieber, J. Sedlmeyer, W. Abeck, Chem. Ber., 86, 700 (1953).

38. S. Attali, R. Poilblanc, Inorg. Chim. Acta, 6, 475 (1972).

39. E. R. Tucci, B. H. Gwynn, J. Am. Chem. Soc., 86, 4838 (1964).

40. F. Francalanci, A. Gardano, L. Abis, M. Foá, J. Organomet. Chem., 251, C5 (1983).

41. M. Foá, L. Cassar, J. Organomet. Chem., 30, 123 (1971).

42. F. R. Anderson, M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc., 106, 995 (1984).

43. F. Calderazzo, K. Noack, J. Organomet. Chem., 4, 250 (1965).

44. C. P. Casey, C. A. Bunnell, J. Am. Chem. Soc., 98, 436 (1976).

45. V. Galamb, G. Pályi, F. Cser, M. G. Furmanova, Yu. T. Struchkov, J. Organomet. Chem., 209, 183 (1981).

46. D. J. Darensbourg, R. A. Kudarski, Adv. Organomet. Chem., 22, 129 (1983).

47. R. Ziessel, Nouv. J. Chim., 7, 613 (1983).

48. A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, T. Kuse, J. Chem. Soc. Chem. Communs., 981 (1968).

49. L. S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda, J. Am. Chem. Soc., 93, 371 (1971).

50. I. S. Kolominkov, G. Stepovska, S. Tyrlik, M. E. Volpin, Zs. Obscs. Him., 42, 1652 (1972).

51. I. S. Kolominkov, G. Stepovska, S. Tyrlik, M. E. Volpin, Zs. Obscs. him., 44, 1743 (1973).

52. V. D. Bianco, S. Doronzo, N. Gallo, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 17, 75 (1981).

53. G. Bor, Proc. Symp. Coord. Chem., Tihany (Hungary) 1964. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965. p. 361.

54. H. Kang, C. H. Mauldin, T. Cole, W. Sleiger, K. Cann, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., 99, 8323 (1977).

55. P. C. Ford, Accounts Chem. Res., 14, 31 (1981); D. M. Vandenberg, T. M. Suzuki, P. C. Ford, J. Organomet. Chem., 272, 309 (1984).

56. R. Eisenberg, D. E. Hendriksen, Adv. Catalysis, 28, 79 (1979).

BARNAKŐSZENEK KÉNTELENÍTÉSE

KORÁNYI GYÖRGY

(BME Alkalmazott Kémiai Tanszék, Budapest)

A környezetvédelem követelményeinek növekedésével, az ezredfordulót követő évtizedekben elkerülhetetlenné válik az energiatermelés szerkezetének további módosítása és a kénemisszió csaknem teljes megszüntetése. Jelenleg Magyarországon évente mintegy 800 ezer tonna kén-dioxid távozik az atmoszférába a különböző, szénfajtákat elégető tüzelő berendezésekből. Bár az utóbbi években az emisszió mennyiségének növekedése valamivel lassult, előre látható, hogy a szénfelhasználás növelésével párhuzamosan az 1990-es években az éves kénemisszió meghaladja az 1 millió tonnát. Várhatóan a környezetvédelmi előírások tovább szigorodnak hazai és nemzetközi viszonylatban egyaránt, ezért feltétlenül szükséges olyan kutatások folytatása és olyan koncepciók kialakítása, melyek végeredményeként a kénemisszió (és mellette a nitrogén-oxid emisszió) erőteljes csökkentése következhessék be.

Mindezen körülmények között elkerülhetetlenül szükséges a hazai energiatermelési szerkezet olyan irányú átalakítása, hogy a szénhidrogének arányának rovására a szenek felhasználásának hányada erőteljesen növekedjék. Ezt a növekedést a hazai készletek nagysága kellőképpen alátámasztja és indokolja még akkor is, ha a hazai szénbányászat termékeinek átlagos kén- és hamutartalma a termelés fokozásának arányában (esetleg azt még meghaladó mértékben) növekszik. Az energiatermelés szerkezeti módosulásának ez a jellemzője még inkább előtérbe helyezi egy országos, hosszú távú kéntelenítési koncepció kialakításának szükségességét.

A jelenlegi helyzet gazdasági elemzéséből kiindulva megállapítható, hogy bármilyen kéntelenítési eljárásnak az energiatermelési folyamatba való beiktatása költségtöbblettel jár. A költségtöbblet mértékét befolyásolja a kéntelenítés megkívánt mértékének nagysága, az alkalmazott eljárás megvalósításának beruházási igényessége, valamint az eljárás folyamán nyert termé-

kek értékesíthetősége. Ezen tényezők közül kizárólag a nyert termék értékesíthetősége csökkenti érezhetően a költségtöbbletet. A jelenlegi ismert és a közeljövőben várható eljárások ismeretében azonban ez az értékesíthetőség sem csökkenti elviselhető mértékűre a kéncsökkentési eljárásokra való berendezések beruházásainak visszatérülési idejét, tehát számítani kell arra, hogy a "tiszta" energiatermeléssel nyert energia ára, illetve önköltsége a világpiaci szintet az elkövetkező évtizedekben meghaladja.

A jelenlegi helyzet műszaki elemzéséből kiindulva megállapítható, hogy a törekvések és kutatások több irányban folynak, illetőleg átfogják a műszakilag lehetséges valamennyi területet. Ezek szerint a kénemisszió csökkentése elképzelhető az energiatermelést megelőzően, a szilárd szén kezelésével, az energiatermelés folyamatában a tüzelőberendezésben, végül pedig a füstgázokból való kivonás útján. Valószínűnek tekinthető, hogy az ezredfordulót követően valamennyi, a fentiekben felsorolt eljárásnak kialakul az optimális felhasználási területe és technológiája. Nyilvánvalóan erőművek szénfelhasználásának növelésénél a tüzelőberendezésben és a füstgázban való kéncsökkentési eljárások vagy azok kombinációi terjednek el, a kisebb fogyasztóknál azonban elkerülhetetlenné válik a szenek szilárd állapotban való kezelése és ily módon valamely nemes, a szénhidrogénekkel felhasználási tulajdonságaiban is versenyképes energiaforrás szolgáltatásának biztosítása. Elfogadva az erőművekben felhasznált és felhasználandó szénféleségek kéncsökkentési törekvéseinek fontosságát, jelen közleményben a kis- és közepes fogyasztók számára jelentős kérdésnek, a hazai barnaszenek kéncsökkentési perspektíváinak lehetőségeivel és tendenciáival kívánok foglalkozni és a prognózisokat erre korlátozni.

Szilárd állapotú barnaszenek hamu- és kéntartalmának csökkentésére jelenleg a következő fizikai jellegű eljárások szolgálnak, illetőleg a kutatások ilyen fizikai eljárások kifejlesztését célozzák:

- Szérelés
- Centrifugálás
- Hidrociklonozás
- Elektrodinamikus kezelés
- Mágneses szeparáció
- Oldószeres extrakció.

Kísérletek folynak továbbá fizikai-kémiai, termikus-kémiai és biológiai eljárások kidolgozásával is, mint például:

- Flotáció
- Hőbontás

- Oxidatív és reduktív kezelés
- Bakteriális kezelés.

A hazai származású barnaszenekkel végzett hamuapasztásos és kéntelenítési kísérletek az alábbi eredményekkel jártak:[1, 2]

- A szenek anorganikus vegyületekben előforduló kéntartalma a kezelések hatására 0—55 %-ban csökkent.
- A szenekben levő organikus kötésben előforduló kéntartalom a kezelések hatására 0—25 %-ban csökkent.
- Erőteljes hamuapasztásos eljárások alkalmazása esetén egyes szenek összes kéntartalma a késztermékben nagyobb volt, mint a kiindulási termékben.

Tekintve, hogy a magyar barnaszenekben a kéntartalom általában fele arányban anorganikus, fele arányban pedig organikus kötésben fordul elő, valószínűtlennek tekinthető, hogy az ismert eljárásokkal vagy azok kombinációjával energiagazdálkodás szempontjából jelentős mennyiségű kénszegény fogyasztási barnaszén állítható elő. Kedvezőtlen továbbá az a tény is, hogy az említett eljárásokkal kezelt szenek kéntartalmának kivonható része, még az organikus kötésben előforduló kénszennyeződésből származó termékek is, többnyire kén-dioxid vagy kénhidrogén vegyületekben jelennek meg, további vegyi átalakítást igényelve értékesíthetőségük növelése céljából. Emellett a keletkező vagy gyártható szulfidok és szulfátok értékesítése révén csak nagyon kis mértékű értékvisszatérülés várható a berendezések amortizációs terheinek csökkentése céljából.

Mindezek ismeretében felmerül a kérdés, mi tehát a teendő a XXI. század hazai szénenergia fogyasztásának előkészítésére a környezetvédelmi szempontok, egyre szogorodó követelmények figyelembevételével.

Első megoldásként kínálkozik a barnaszenek elgázosítása oly módon, hogy a földgázzal egyenértékű, azzal cserélhető és hálózatba adagolandó gázt kellene gyártani, tehát az ún. SNG-típusút. Kéntartalmú barnaszenekből kiinduló SNG-technológia azonban világszerte nem áll rendelkezésre és ennek hazai kidolgozására kiterjedt kutatások előirányzása sem célszerű. A prognózisok ugyanis azt mutatják, hogy az SNG-típusú gázok ára még az ezredforduló táján is lényegesen meghaladja a földgáz árát, ezért az erre való berendezkedés belátható időn belül nem térülhet meg.

A barnaszenek nem SNG-típusú elgázosítása ugyan a hazai energiagazdálkodás hatásfokának javítása céljából a prognózisok szerint talán még az ezredforduló előtt is realizálhatónak tűnik, az alapvető követelmény, a kisfogyasztók ellátása "tiszta" tüzelőanyaggal ilyen módon sem valósítható meg.

Valószínűleg a gázgyártás regionálisan, középfogyasztók számára lesz gazdaságos energiaforrás.

Ugyanakkor mindezeknél az eljárásoknál a technológiai folyamatban előirányozható kéntelenítés szintén "olcsó" kénvegyületeket szolgáltat.

A hazai barnaszenek kéntartalmának értékes termékek formájában való kivonása valószínűleg extrakciós eljárásokkal megvalósítható. Egyelőre részleteiben nem ismeretes, hogy az organikus kén milyen típusú kötésekben fordul elő hazai szeneinkben, de valószínű, hogy az aromás gyűrűkbe épül be nagyobbik hányada. Az extrakciót ezért úgy kell irányítani, hogy az részben a gyűrűk felszabadításához vezessen, részben pedig engedje meg a szerves kötésben szereplő kén értékesíthető vegyületek formájában való extrakcióját. A kénvegyületek kémiájának ilyen irányban való fejlesztése hozzájárulhat jelentősebb mértékű, értékesíthető termékek előállításához.

A kisfogyasztók energiahordozókkal való ellátása céljából kilátásos útnak látszik az ún. metaszén előállítása.[3] A metaszén metanolnak és szilárd szénnek stabil szuszpenziója, melyben a szén súlyrészesedése változtatható széles határok között.

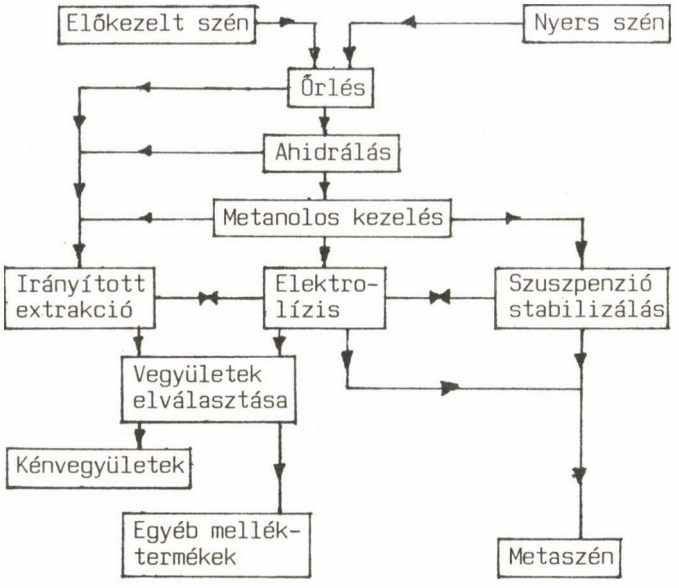
A metaszén előnyei a következőkben foglalhatók össze:

- A szilárd szén és a metanol arányának beállításával a tüzelőanyag kéntartalma nagymértékben csökkenthető és olyan szenek is forgalomba hozhatók, melyek kéntartalmát más módszerekkel nem sikerült az előírt mértékre csökkenteni.
- A metaszén fűtőértéke jelentősen nagyobb, mint a szilárd széné, és versenyképes lehet halmazállapotánál és felhasználási tulajdonságainál fogva a cseppfolyós szénhidrogén alapú fűtőanyagokkal.
- Gyakorlatilag kénmentes metanol kéntartalmú barnaszenekből ismert eljárásokkal előállítható és bizonyos feltételek esetén motorhajtó anyagként is felhasználható.

Optimális esetben az értékes kénvegyületek irányított extrakciójának és a metaszén előállításának technológiája összekapcsolható a következő oldalon található rendszerábra szerint.

Néhány megjegyzés a rendszerábra egyes műveleteire vonatkozóan. Előkezelt szénen érthető a fizikai, fizikai-kémiai, kémiai vagy biológiai eljárásokkal dúsított szén-alapanyag.

A metanolos kezeléshez, illetve az irányított extrakcióhoz valószínűleg szükséges a szén ahidrálása, a mikropórusokban elhelyezkedő nedvesség eltá-



volításához, azaz a mikropórusok belső felületei hidrofil tulajdonságainak megváltoztatásához.

Az irányított extrakció célja a szénből, szerves oldószerek vagy oldószer keverékek segítségével értékesíthető kénvegyületek kinyerése. Szerencsés esetben metanollal is megvalósítható olyan extrakció, mely értékesíthető termékeket szolgáltat.

A metanolban szuszpendált szénpor stabilizálására, azaz ülepedésének megakadályozására olyan kutatásokat kellene végezni, mint amelyek folyamatban vannak a szén-olajtermék szuszpenziók tulajdonságainak felderítésére.[4] Várhatóan értékesíthető kutatási eredményeket szolgáltathat a különböző szénpor-szuszpenziók elektrolízises kezelése.[5] Az elektrolitikus oxidációs vagy redukciós folyamatok, esetleg azt követő kémiai kapcsolódások a kéntartalmú szerves vegyületeken kívül számos aromás származék előállítására is alkalmasnak tűnnek. Az elektrolíziseket a szenekben előforduló egyes vegyületek specifikus elektroaktivitásának megfelelő feszültségeken elektrolizálva, elképzelhető, hogy aromás, alkil, vagy merkapto-, illetve szulfonsav-származékok is előállíthatók. Megjegyzendő, hogy az ez ideig realizált szerves elektroszintéziseknél az áramköltség nem haladta meg az értékesíthető termékek önköltségének 5—8 %-át.

A javasolt rendszerábra szerinti energiaszerkezeti változtatás természetesen elképzelhetetlen jelentős hazai metanolforrás nélkül. Nyilvánvaló,

hogy metanolgyár létesítése sem 1990-ig, de talán az ezredfordulóig sem képezheti távlati tervezésünk tárgyát, bár a nyersanyagként szolgáló többletszén kitermelése 10—15 éves távlatban biztosítható lenne. Beruházási költségei azonban nagyok, jelen körülmények között ugyanis a legkisebb gazdaságos kapacitás, melyre metanolüzemet gazdaságos építeni, mintegy 150—160 ezer t/év. Az évezred végére ez a gazdaságossági limitet jelentő kapacitás valószínűleg valahol 200 et/év körüli lesz, ami azonban annyit is jelent, hogy a metanol várható világpiaci árnövekedése lassúbb lesz, mint a többi energiahordozóé.[6]

Az ezredforduló utáni egy-két évtizedben azonban valószínűleg elkerülhetetlenné válik 3—5 évenként egy-egy metanolüzem építése, melyek segítségével nem csupán a metaszén ellátás fokozatos kiterjesztése oldható meg, hanem a motorhajtó anyagként szolgáló cseppfolyós szénhidrogének többletszükségletének folyamatos kiváltása is.

Ahhoz azonban, hogy hazai energiagazdálkodásunk felkészüljön a XXI. század első felében a szükségletek gazdaságos fedezésére és hazai nyersanyagaink hatékony felhasználására, néhány alapvető és alkalmazott kutatást már a közeljövőben célszerű elkezdeni. A kutatási igények a következőkben foglalhatók össze:

- Fel kell deríteni a hazai barnaszenekben és lignitekben előforduló, organikus kötésű kéntartalom természetét, kötésmódját, szerkezetét.
- Ki kell dolgozni a barnaszenek és lignitek irányított extrakciós eljárásait és meg kell határozni az azokból extrahálható, értékesíthető termékek választékát. Ehhez meg kell állapítani az extraktumok szétválasztásának optimális eljárását.
- Meg kell vizsgálni nyers vagy előkezelt barnaszenek és lignitek szuszpenzióinak elektrokémiai tulajdonságait, főként arra tekintettel, hogy elektrokémiai vagy ily módon indukált, kombinált elektrokémiai-kémiai folyamatok segítségével milyen értékesíthető termékek állíthatók elő.
- Gazdasági-műszaki elemzéssel meg kell vizsgálni a hazai metanolgyártás lehetőségeit, feltételeit és a behatároló tényezőit. Vizsgálni kell közgazdasági elemzésekkel és prognózisokkal olyan szénalapú energiarendszer kiépítését, mely lehetőleg teljes mértékben elégítse ki az energiaszerkezeti változások és a környezetvédelmi szempontok követelményeit.

Ezek a kutatások nem különösebben költségesek, az elkövetkező 10—15 évben elvégezhetők, mert a hazai kutatási intézmények, intézetek és egyetemi kutatóhelyek felszerelése és szellemi felkészültsége ilyen sikeres kutatásokat lehetővé tesz.

ÖSSZEFOGLALÁS

Szerző a barnaszenek környezetvédelmi szempontból szükségessé váló kéntelenítésének lehetőségeit veti össze a műszaki és gazdaságossági szempontok figyelembevételével és ennek alapján vázolja a kutatási feladatokat.

SUMMARY

The possibilities of sulphur removal from browncoals as one of the conditions facilitating the use of browncoals from the aspect of environmental protection are discussed on taking into account the technical and the economical factors. The problems to be cleared up by researches are presented by the author as tasks for the near future.

IRODALOM

1. Központi Bányászati Fejlesztési Intézet 274-025-2 és 274-001-3 sz. jelentései. A Tatabányai Szénbányák Kutató Laboratóriumától kapott tájékoztatás a sósavas hamuapasztásos kísérletek eredményeiről.
2. Polinszky K., Szebényi I., Takács P.: A hazai szénkémiai és technológiai kutatások fejlődése.
György I., Földiák G., Szebényi I., Takács P.: Magyar barnaszenek és lignitek gyors pirolízise.
"A szén mint ipari nyersanyag" c. MTA együttes ülésen 1984. november 1-én megtartott előadások.
3. Teller E.: Energy in the 21st Century. IGT Gas Scope. 59. 12-15 (1983).
4. Tóth J.: Szén-olaj szuszpenzió előállítása tüzelési célra.
"A szén mint ipari nyersanyag" c. MTA együttes ülésen 1984. november 1-én megtartott előadás.
5. Besenhar, J., Fritz, H. P.: Elektrochemie der Schwarzkohlen. Angew. Chem. 22 (12) 950—975 (1983).
Anthony, K., Linge, H.: Oxidation of coal slurries. J. Elchem. Soc. 130 (11) 2217—2219 (1983).
Morooka, S., Murakami, A., Kusakabe, K.: Anodic exidation of coal slurries in flow-through packed bed electrodes. Fuel 63 (7) 947—951 (1984).
6. Falch, G., Krug, G.: A metanol, vegyipari nyersanyag és energiahordozó. A Magyar—Osztrák Szimpóziumon a MTESZ-ben 1984. október 18-án megtartott előadás.

CONTENTS

Lectures

Móra, M., Bajusz, S.: Inhibition of an aspartic proteinase by peptide alcohols 1

Érchegyi, J., Seprődi, J., Nikolics, K., Teplán, I., Vadász, Zs., Kovács, M., Kanyicska, B.: Synthesis and biological activity of superactive GnRH-analogues containing in position six D-aminoacids carrying strongly lyophilic side-chains 9

Kéri, Gy., Szőke, B., Horváth, A., Nikolics, K., Teplán, I., Gyévai, A.: Investigation of the decomposition of GnRH in a hypothalamic cell culture by means of high-pressure liquid chromatography (HPLC) 20

Hepp, J., Benyhe, S., Szűcs, M., Medzihradszky, K.: Synthesis of novel opioidal peptides possessing an alkylating effect and investigation of their coupling to receptors 34

Rappay, Gy., Makara, G., Bajusz, S.: Inhibiting effect of tripeptide aldehydes upon the hormonal secretion 44

Sz. Szalay, K., D. De Wied, Stark, E., Folly, G.: Effect of ACTH/α-MSH fragments upon the corticosteroid production of cells of the adrenal cortex 60

Zarándi, M. Penke, B., Kovacs, K.: Biological effect of small fragments of cholecystoquinine and gastrine and their possible mechanism 67

Schön, I., Szirtes, T., Iványi, G.: Some ideas concerning the so-called side reactions 80

Beke, B.: Development of the milling technique during the last fifty years 87

Tkačova, K., Paholič, G.: Determinatic model of the formal kinetics of the fractional milling 99

György, I., Földiák, G., Szebényi, I., Takács, P., Széchy, G.: Rapid pyrolysis of Hungarian browncoals and lignites 107

Ungváry, F., Sisak, A., Kovács, I., Markó, L.: Kinetical investigation of the hydroformylation product-forming reaction of propene of industrial importance, by means of model Compounds 127

Schay, Z., Guczi, L.: Novel results in the catalytic CO + H_2 reaction 137

Markó, L., Radhi Mazin, A., Palágyi, J., Pályi, Gy.: The use of carbon monoxide in homogeneous-catalytic reactions and hydrogenations 144

Pályi, Gy., Tasi, M.: Model reactions of the catalytic activation of methanol 160

Koránył, Gy.: Removal of sulphur from lignites 171

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
Terjedelem: 15,75 (A/5) ív
87. 15692 Akadémiai Kiadó és Nyomda, Budapest. -- Felelős vezető: Hazai György

СОРДЕЖАНИЕ

Доклады

Мора М., Баюс Ш.: Предпятствование одной протеиназы аспарагиновой кислоты пептидными спиртами 1

Эрцхеди Й., Шепреди Й., Николич К., Теплан И., Вадас Ж., Ковач М., Каничка Б.: Синтез и биологическая активность сверхактивных GnRH-аналогов, содержащих в шестом положении Д-аминокислоты с сильной липофильной боковой цепью 9

Кери Дь., Секе Б., Хорват А., Николич К., Теплан И., Деваи А.: Изучение разложения GnRH в гипоталамусной клеточной культуре с помощью жидкостной хроматографии высокого давления (HPLC) 20

Хепп Й., Беньхе Ш., Сюч М., Медзихрадски К.: Синтез новых опиоидных пептидов с алкалирующим действием и изучение их связывания к рецепторам 34

Раппаи Дь., Макара Г., Баюс Ш.: Влияние трипептидных альдегидов, препятствующее гормонное отделение 44

С. Салаи К., Д. Де Вид, Штарк Е., Фолли Г.: Влияние фрагментов ACTH/α-MSH на производство кортикостероида клеток коры надпочечника 60

Заранди М., Пенке Б., Ковач К.: Биологическое действие небольших фрагментов колецистохинина и гастрина и их возможный механизм 67

Шен И., Сертеш Т., Иван Г.: Несколько мыслей о так называемых побочных реакциях ... 80

Беке Б.: Развитие техники помола в течение полувека 87

Ткачова К., Пахолич Г.: Детерминистическая модель формальной кинетики периодически действующего помола 99

Дердь И., Фелдиак Г., Себени И., Такач П., Сечи Г.: Скоростной пиростной пиролиз венгерских бурых углей и лигнитов 107

Унгвари Ф., Шишак А., Ковач И., Марко Л.: Кинетическое изучение реакции образования продукта гидроформилирования пропена, имеющей промышленное значение с использованием модельных соединений 127

Шай З., Гуци Л.: Новые результаты в каталитической реакции CO + H_2 137

Марко Л., Радха Мазин А., Палади Й., Пайи Дь.: Применение CO в гомогенных каталитических восстановлениях и гидрированиях 144

Пайи Дь., Таши М.: Модельные реакции каталитической активации метанола 160

Корани Дь.: Обессеривание бурых углей 171

45,—Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Móra M., Bajusz S.: Egy aszparaginsav-proteináz gátlása peptid-alkoholokkal 1

Érchegyi J., Seprődi J. Nikolics K., Teplán I., Vadász Zs., Kovács M., Kanyicska B.: A hatos helyzetben erősen lipofil oldalláncú D-aminosavakat tartalmazó szuperaktív GnRH-analógok szintézise és biológiai aktivitása 9

Kéri Gy., Szőke B., Horváth A., Nikolics K., Teplán I., Gyévai A.: GnRH lebomlásának vizsgálata hipotalamusz sejtkultúrában nagynyomású folyadék kromatográfia (HPLC) segítségével 20

Hepp J., Benyhe S., Szűcs M., Medzihradszky K.: Újabb alkilező hatású opioid peptidek szintézise és receptorokhoz való kötődésük vizsgálata 34

Rappay Gy., Makara G., Bajusz S.: Tripeptid-aldehidek hormonelválasztást gátló hatása 44

Sz. Szalay K., D. De Wied, Stark E., Folly G.: ACTH/α-MSH fragmensek hatása a mellékvesekéregsejtek kortikoszteroid termelésére 60

Zarándi M., Penke B., Kovács K.: A kolecisztokinin és gasztrin kis fragmenseinek biológiai hatása és ezek lehetséges mechanizmusa 67

Schön I., Szirtes T., Iványi G.: Néhány gondolat az úgynevezett mellékreakciókról 80

Beke B.: Az őrléstechnika fejlődése fél évszázad alatt 87

Tkačova K., Paholič G.: A szakaszos őrlés formális kinetikájának determinisztikus modellje 99

György I., Földiák G., Szebényi I., Takács P., Széchy G.: Magyar barnaszenek és lignitek gyorspirolízise 107

Ungváry F., Sisak A., Kovács I., Markó L.: Az ipari jelentőségű propén hidroformilezés termékképzési reakciójának kinetikai vizsgálata modellvegyületekkel 127

Schay Z., Guczi L.: Újabb eredmények a katalitikus CO + H_2 reakcióban 137

Markó L., Radhi Mazin A., Palágyi J., Pályi Gy.: Szén-monoxid felhasználása homogénkatalitikus redukciókban és hidrogénezésekben 144

Pályi Gy., Tasi M.: A metanol katalitikus aktiválásának modellreakciói 160

Korányi Gy.: Barnakőszenek kéntelenítése 171

ISSN 0022—9814

Kémiai Közlemények

65 kötet 2

Főszerkesztő
Hardy Gyula

Akadémiai Kiadó, Budapest 1986

KEKOAS 65 (2) 179–412 (1986)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

65. 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), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények is indexed in the Current Contents

Kémiai Közlemények 65. kötet 1986 p. 179—193

ELŐADÁSOK

AZ ÓZON KÉMIAI SAJÁTSÁGAI ÉS REAKCIÓI VIZES OLDATBAN

GILBERT GORDON

(Department of Chemistry, Miami University, Oxford, OH 45056, USA)

Érkezett: 1985. július 8.

BEVEZETÉS

Az Egyesült Államokban az elmúlt 80 év során a szabad klórt alkalmazták a szennyvizek és az ivóvíz fertőtlenítésére. A gondok nyomán, amelyek a klórozási folyamatban keletkezett klórtartalmú melléktermékekkel kapcsolatosak [1, 6], ma újra érdeklődés nyilvánul meg a szabad klórral való fertőtlenítés alternatív módszerei iránt. Az ózonizálás ésszerű költségekkel járó eljárásnak bizonyult [1, 4], amely a fertőtlenítésen túl képes a különféle íz-, szag- és színanyagok eltávolítására is. A szabad klór helyett — standard eljárásként — alkalmazandó fertőtlenítőszereknek eleget kell tenniök néhány fontos követelménynek.

Ezek a következők: a fertőtlenítő ágens egyszerű előállítása, kevés — esetleg semmilyen — nemkívánatos melléktermék képződése, a kapcsolódó bomlási reakciók részletes ismerete és a maradékanalízis egyszerű volta.

E dolgozat célja az, hogy képet adjon az ózon reakcióival [7, 14] kapcsolatos jelenlegi ismereteinkről.

Az ózon szélsőségesen erős oxidálószer, standard redoxipotenciálja savas oldatban 2,07 V, lúgos oldatban 1,24 V:

$$O_3 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow O_2 + H_2O \qquad E^O = 2{,}07\ V,$$

$$O_3 + H_2O + 2e^- \longrightarrow O_2 + 2OH^- \qquad E^O = 1{,}24\ V.$$

Reagál a legtöbb oxidálható anyaggal, kevéssé oldható gáz, amely vizes oldatban elbomlik. A bomlás sebessége a kísérleti körülményektől függően kicsiny (a felezési idő $t_{1/2}$ = 100 s) vagy nagy ($t_{1/2}$ = 10 h) egyaránt lehet. Az ózon báziskatalizált bomlásának kezdő lépése bizonyos elképzelések szerint egy és/vagy két elektron átmenetével járó folyamatokat (és/vagy oxigén-

atom átmenettel járó folyamatokat) foglal magába, amelyekben a lehetséges köztitermékek az O_3^-, HO_2^-, O_2^- és OH [2, 3, 8, 15—24].

Az ózon szerepének tisztázására a legkülönfélébb korai kísérletek történtek, amelyekben 1/2-től 2-ig sokféle rendet (és rendkombinációt) javasoltak [2, 3, 6, 25—39]. Sajnos sok vizsgálat össze nem vethető körülmények között készült (különböző ózonkoncentrációnál, pH-n, ionerősségnél, pufferrel vagy anélkül, esetleges gyökfogó, promotor jelenlétében stb.) és ez "rendszerfüggő" sebességi állandókat eredményezett. Taube és Bray [35] korai munkája és egyéb munkák egyértelműen kimutatták a vizes ózon bomlásának láncreakció jellegét és a különféle gyökfogók, például hangyasav, bromidion, ecetsav stb. szerepét. Hoigne, Hart és munkatársaik újabb dolgozataikban ecetsav, karbonátion, foszfátion és t-butanol gyökfogókat alkalmaztak olyan speciális rendszerek létrehozására, amelyekben lehetőség van a különféle láncvivő és lánczáró lépések tisztázására [10, 15—18, 40—42].

E dolgozatban közvetlen bizonyítékot szolgáltatunk arra, hogy a kezdő reakciólépés az ózonról a hidroxidionra történő oxigénátmenet, amelyeknek eredményeként HO_2^- keletkezik.

KÉMIAI ANALÍZIS

Az ózon sajátságai maradékanalízisét bonyolulttá teszik. Az ózont rendszerint úgy állítják elő, hogy száraz oxigéngázt elektromos íven vezetnek át, amely az oxigénnek csupán 2—5 százalékát alakítja ózonná. A tiszta ózon bomlékony volta lehetetlenné teszi, hogy pontosan ismert tömegű mintákat készítsünk. Jelentős analitikai hibát okozhat az ózon párolgása az oldatból, vízben történő gyors bomlása, valamint a vízben, reagensekben vagy az üvegedényben jelen levő nyomnyi összetevőkkel való reakciója.

A vízben levő ózon meghatározására szolgáló jelenlegi standard módszer [7, 8] szerint az ózon 2%-os semleges foszfáttal pufferelt kálium-jodid oldatban a jodidionokat jóddá oxidálja, majd a pH-t kénsavval 2-re állítva a szabad jódot nátrium-tioszulfáttal, keményítős végpontjelzést alkalmazva megtitráljuk. Az ózon/jód sztöchiometriát széleskörűen tanulmányozták [8, 9, 13] és 0,65—1,5-nek találták. A sztöchiometriát befolyásoló tényezők között találjuk a pH-t, a puffer összetételét és koncentrációját, a jodidionok koncentrációját, a mintavételi technikát és a reakcióidőt. Megmutatták, hogy a kezdeti ózon-jodid reakció pH-ja, majd a jódmeghatározás pH-ja befolyásolja az ózon/jód sztöchiometriát. A jodátionok és a hidrogén-peroxid képződése különös hangsúlyt kapott, mint az ózon/jód sztöchiometriát befolyásoló té-

nyező. A jódmeghatározás módosítása során változtatták a végpontjelzést, pH-t és visszatitrálásos technikát alkalmaztak. E módosítások egyikéről sem mutatták ki, hogy teljesen kielégítő eredményhez vezetnek.

E helyen meg kell jegyeznünk, hogy az ózon mérésére szolgáló legtöbb módszer a klórra vonatkozó maradékanalízis módszerek módosítása és így mindegyik meghatározza az oldatban levő teljes oxidálószer-mennyiséget, ideértve az ózon bomlástermékeit, például a hidrogénperoxidot és egyebeket is. Nyilvánvaló, hogy új standard módszerek szükségesek [1, 7, 8, 9].

A H o i g n é-féle [9, 10] indigó-módszer nagyon ígéretesnek tűnik. Mi ugyancsak kifejlesztettünk egy nagy szelektivitású redukciós eljárást [11, 12], amely az ózon és $Fe(terpy)_2^{2+}$ közötti reakción alapszik. E reakció meglehetősen gyors (rövidebb, mint 1 s), a leggyakoribb zavaró anyagok, például a hidrogénperoxid nem befolyásolják, az indigó-módszerrel összevethető és egyúttal ki is egészíti azt, emellett különösen hasznos az ózon bomlásának tanulmányozásakor. Mindkét reakció erősen szelektív az ózonra nézve és viszonylag kis mértékben vesznek bennük részt az ózon különféle bomlástermékei.

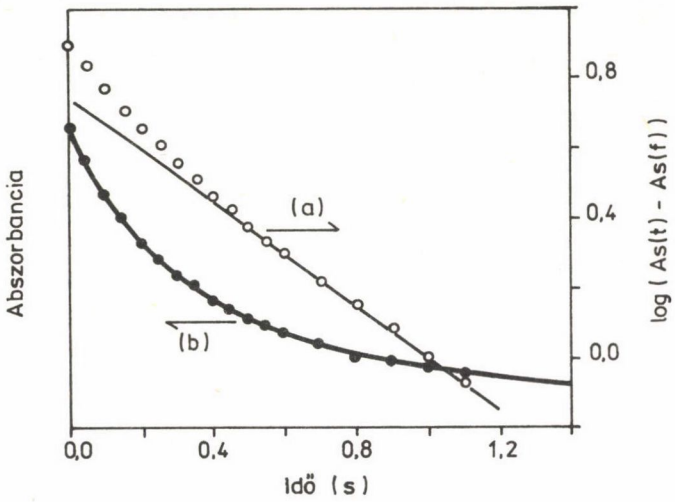
EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Az 1. ábrán az ózon lúgos oldatbeli bomlására vonatkozó tipikus stopped-flow görbét és ennek pszeudo-elsőrend szerinti értékelését tüntettük fel. A kezdeti tartományban a pontsor észrevehetően eltér az egyenestől. A mért stopped-flow adatok azonban kielégítően közelíthetők a

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] + k_2[O_3]^2$$

sebességi egyenlettel, amely első- és másodfokú tagot egyaránt tartalmaz.

Az $[OH^-] = 7{,}17 \cdot 10^{-3}$ M és az ózon kezdeti koncentrációjára vonatkozó $[O_3]_o = 3{,}16 \cdot 10^{-5}$ M feltételek mellett a k_1 és k_2 sebességi állandókat rendre az 1,26 s^{-1} és $6{,}4 \cdot 10^4$ $M^{-1}s^{-1}$ értékeknek találtuk. A k_1 és k_2 értékek észrevehetően változnak az oldat összetételével [2, 3, 6, 25—39]. A 2. ábrán látható stopped-flow görbe és $\lg[As(t) - As(f)]$ - t ábrázolás az ózon $3 \cdot 10^{-3}$ M N_2CO_3 jelenlétében, kissé lúgos oldatban történő bomlására vonatkozik. Ebben a reakcióban a pszeudo-elsőrendű ábrázolások a kezdeti szakaszban ugyancsak eltérnek az egyenestől. Az eltérés azonban más jellegű, mint a tiszta víz esetében, a Na_2CO_3 jelenlétében észlelt sebesség ugyanis kezdetben kisebb, mint a reakció későbbi szakaszában. Ez a fajta eltérés növekszik a Na_2CO_3 koncentrációjával.



1. ábra. Az (a) folytonos vonal 20 °C-on, 260 nm-en felvett összegzett stopped-flow görbét jelöl.

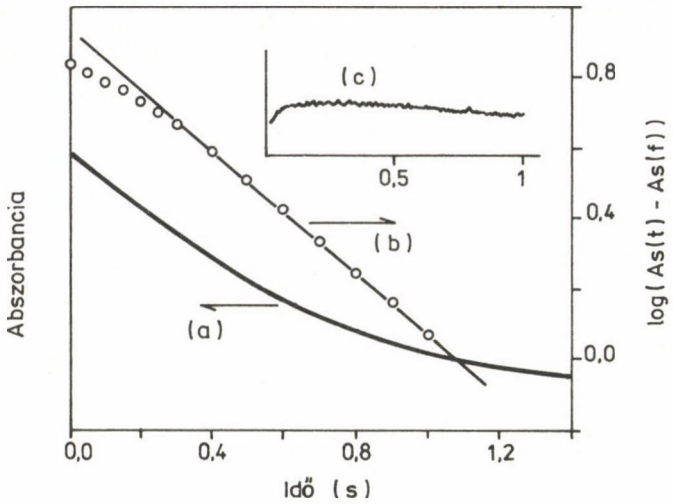
$[O_3]_0 = 3{,}16 \cdot 10^{-5}$ M, $[OH^-] = 0{,}00717$ M.

o: az (a) görbe $\lg[As(t) - As(f)]$ - t ábrázolása.

●: nemlineáris legkisebb négyzetes illesztés a $-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] + k_2[O_3]^2$ sebességi egyenletre

Bemutatunk egy 600 nm-en mért stopped-flow görbét is, amely a CO_3^- karbonátgyök képződésére utal. Megjegyzendő, hogy ez az ózon és a Na_2CO_3-ot tartalmazó alkálioldat összekeverésétől számított 300 ms-on belül halmozódik fel, és ez az időtartam jól egyezik a 2. ábra (b) görbéjének nemlineáris szakaszával. A k_{app} látszólagos elsőrendű állandó értékeit — amelyeket Na_2CO_3 jelenlétében a pszeudo-elsőrendű ábrázolás lineáris szakaszából, a 2. ábra szerint kapunk — az 1. táblázat tünteti fel a $k_{app} = k_{OH^-}[OH^-]$ definíciójú másodrendű sebességi állandókkal együtt. A k_{OH^-} állandó átlagos értéke a reakció későbbi szakaszára 182 ± 4 $M^{-1}s^{-1}$. A k_{OH^-} állandót a 3. ábrán a kezdeti szakaszból 111 $M^{-1}s^{-1}$ értékűnek találtuk.

Tiszta alkálioldatokban az ózon bomlási sebessége és a pszeudo-elsőrendű ábrázolások észrevehetően változnak a hidroxidionok koncentrációjával. Nagy hidroxidion koncentrációjú oldatban ($[OH^-] \approx 0{,}1$ M) a $\lg[As(t) - As(f)]$ - t görbe feltűnően eltér az egyenestől (3. ábra). Az eltérés tendenciája azonban egészen más, mint az 1. ábra esetében, minthogy nagy hidroxidion koncentrációjú oldatban a sebesség kezdetben kisebb, mint a későbbi szakaszban.



2. ábra. Stopped-flow adatok 20 ^{o}C-on, 260 nm-en $3 \cdot 10^{-3}$ M Na_2CO_3-ot tartalmazó enyhén lúgos oldatban.

$[O_3]_o = 2,88 \cdot 10^{-5}$ M, $[OH^-] = 0,0017$ M.

(a): 10 kísérletből összegzett görbe, (b): az (a) görbe $lg[As(t) - As(f)]$ - t ábrázolása, (c): összegzett görbe 600 nm-en, a karbonátgyök képződését mutatja

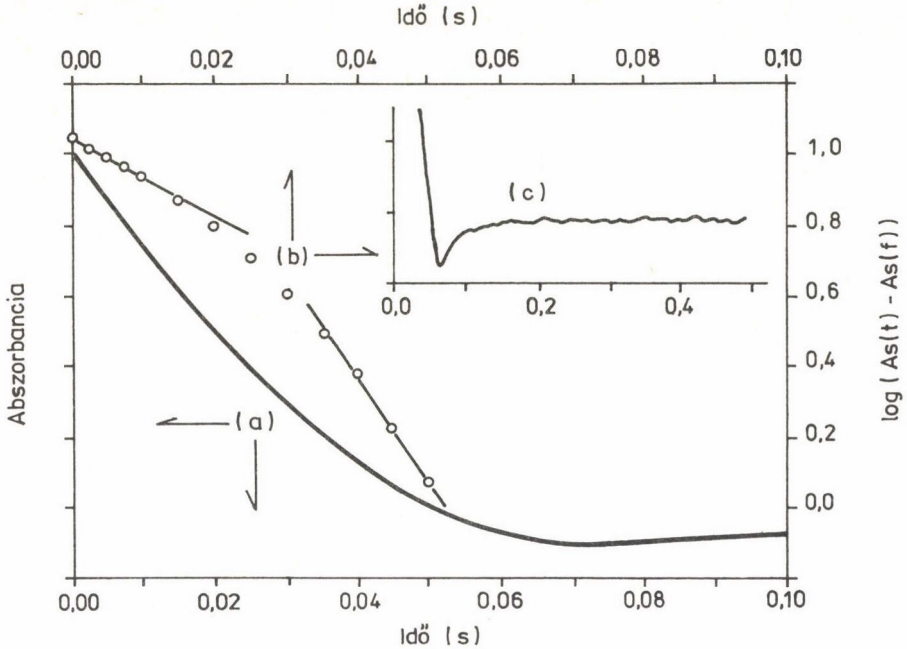
A kezdeti sebesség Na_2CO_3 hozzáadására csak kis mértékben változik, a későbbi szakasz sebessége viszont a Na_2CO_3 koncentrációjától függően lecsökken.

A 3. ábrából kitűnik, hogy tiszta alkálioldatban ($[OH^-] = 0,117$ M) az ózon 0,07 s alatt teljesen elbomlik. A teljes elbomlás után azonban a 260 nm-en mért abszorbancia újra megnövekszik (a 3. ábra betétje). Ez az O_2^- szuperoxidion képződését jelzi.

1. táblázat

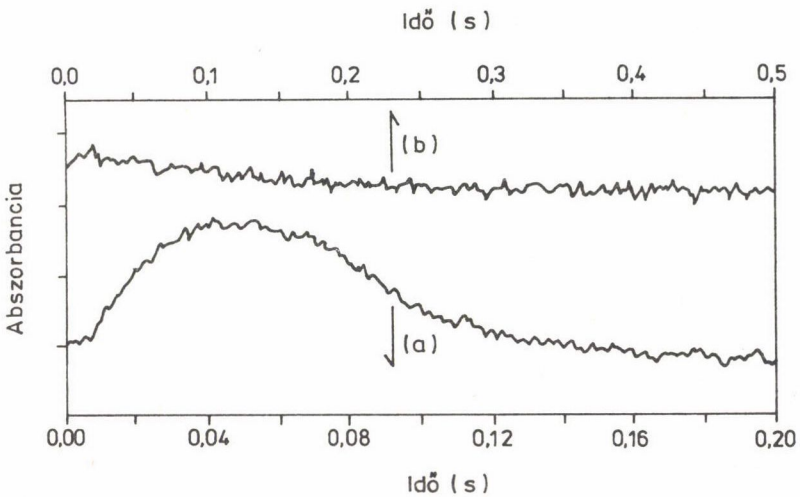
Elsőrendű sebességi állandók az ózon nátrium-karbonát jelenlétében történő bomlásában

$[OH^-]$ 10^{-3} M	$[Na_2CO_3]$ 10^{-3} M	$[O_3]_o$ 10^{-5} M	k_{app} s^{-1}	K_{OH^-} $M^{-1}s^{-1}$
7,17	0	3,16	1,26**	176
8,02	0,5	2,88	1,52	190
10,3	1,5	2,88	1,89	183
11,0	3,0	2,83	1,97	179



3. ábra. (a) és (c) összegzett stopped-flow görbék 20 ^{o}C-on, 260 nm-en, tiszta alkálioldatban.

$[O_3]_o = 4{,}92 \cdot 10^{-5}$ M, $[OH^-] = 0{,}117$ M



4. ábra. Összegzett stopped-flow görbék 20 ^{o}C-on, 430 nm-en, alkálioldatban. $[O_3]_o = 4{,}92 \cdot 10^{-5}$ M, $[OH^-] = 0{,}117$ M.

(a): tiszta alkálioldatban felvett görbe, (b): ugyanazon alkálioldatban, 0,01 M Na_2CO_3 jelenlétében felvett görbe

A 4. ábrán alkálioldatban ($[OH^-]$ = 0,117 M), 430 nm-en felvett stopped-flow görbéket látunk, ahol a 40—50 ms-nál fellépő abszorbanciamaximum az O_3^- ozonidion megjelenését mutatja. Az ozonidion 0,01 M Na_2CO_3-ot tartalmazó oldatban is keletkezik, de mennyisége jóval kisebb, mint tiszta alkálioldatban (4. (b) ábra).

Az O_3 és H_2O_2 közötti reakciót szintén stopped-flow módszerrel követtük. A tipikus stopped-flow görbékre az $1/[O_3]$ - t függvény képe egyenes a kezdeti szakasz (azaz a rövid indukciós periódus) kivételével, ami jelzi, hogy a reakció mind az ózonra, mind pedig a H_2O_2-ra elsőrendűnek vehető:

$$O_3 + HO_2^- \xrightarrow{k_{HO_2^-}} \text{termékek},$$

ahol

$$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^- \qquad (pK = 11,65).$$

A látszólagos másodrendű sebességi állandó a reakció egyenes szakaszára — $4 \cdot 10^{-5}$ M O_3 és H_2O_2 esetén — $1,94 \cdot 10^6$ $M^{-1}s^{-1}$. A $pK_{H_2O_2}$ = 11,65 értékből $k_{HO_2^-}$ $3,1 \cdot 10^6$ $M^{-1}s^{-1}$ nagyságúnak adódik. A meglehetősen eltérő kísérleti körülményeket tekintetbe véve ez az érték kielégítően egyezik a H o i g n é [15] által pH = 6-nál mért $5,5 \cdot 10^6$ $M^{-1}s^{-1}$ értékkel. Az 5. ábrán az O_3 és H_2O_2 közötti reakció erősen lúgos közegre ($[OH^-]$ = 0,117 M) vonatkozó kinetikai adatait is bemutatjuk. Az ózon bomlási sebessége túl nagy volt ahhoz, hogy a mi készülékünkkel mérhető legyen ($t_{1/2} \ll 1$ ms), de az O_2^- megjelenését 260 nm-en követni tudtuk, és rövid indukciós periódus után az O_3^- gyors képződését, majd elbomlását regisztráltuk.

Korábbi munkák szerint [9, 10, 15—19] az ózon lúgos oldatban történő bomlását az

$$O_3 + OH^- \longrightarrow O_3^- + OH \qquad (1)$$

$$O_3 + OH^- \longrightarrow HO_2^- + O_2 \qquad (2)$$

$$O_3 + OH^- \longrightarrow O_2^- + HO_2 \qquad (3)$$

reakciókból [9, 17, 19, 22, 24, 27] egy vagy több vezeti be, ahol a HO_2 és O_2^- gyorsan beálló egyensúlyban vannak:

$$HO_2 = H^+ + O_2^- \qquad pK = 4,8.$$

Az (1) és (2) reakciók termodinamikai szempontból nyilvánvalóan kedvezményezettek.

Az (1) reakció egy elektron közvetlen átvitelével, a (2) reakció pedig két elektron vagy oxigénatom átvitelével járó folyamat. Másrészről a (3) reakció formálisan oxigéngyök (O^+) átvitelének, vagy pedig az ózonról a hidroxidionra történő oxigénatom átvitelnek felel meg, amelyet a hidroxidionról az ózonra történő elektronátmenet kísér. Ilyen megfontolások alapján a (3) reakció tűnhet a legkevésbé valószínűnek.

A folytatódó reakciósorban a peroxidion (HO_2^-) és a szuperoxidion (O_2^-) reagál az ózonnal ozonidion (O_3^-) képződése közben:

$$HO_2^- + O_3 \longrightarrow O_3^- + HO_2$$

$$HO_2 + OH^- \longrightarrow O_2^- + H_2O \qquad \text{(nagyon gyors)}$$

$$HO_2^- + O_3 \xrightarrow{OH^-} O_3^- + O_2^- + H_2O \qquad \text{(bruttó folyamat)} \qquad (4)$$

és [16, 19]

$$O_2^- + O_3 \longrightarrow O_3^- + O_2 \qquad 1{,}6 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}. \qquad (5)$$

Az ozonidion (O_3^-) ezenfelül OH gyökök képződése közben bomlik [17, 19] az

$$O_3^- + H^+ \longrightarrow HO_3 \qquad 5 \cdot 10^{10}\ M^{-1}s^{-1} \qquad (6)$$

$$HO_3 \longrightarrow OH + O_2 \qquad 1{,}4 \cdot 10^5\ s^{-1} \qquad (7)$$

vagy az

$$O_3^- \longrightarrow O^- + O_2 \qquad (8)$$

$$O^- + H_2O \longrightarrow OH + OH^- \qquad (9)$$

reakciók szerint.

Végül az OH gyökök még reagálhatnak az ózonnal szuperoxidionok (O_2^-) közvetlen keletkezése közben:

$$OH + O_3 \longrightarrow HO_2 \text{ (vagy } O_2^- + H^+) + O_2, \qquad (10)$$

ami egyúttal iniciálja az (5), (6), (7) reakciókból álló láncot.

H o i g n é már felvetette, hogy a (10) reakció mechanizmusában a HO_4 képződésének is szerepelnie kell:

$$OH + O_3 \longrightarrow [O_3 \cdot OH] \qquad 3 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}, \qquad (11)$$

majd ezután

$$[O_3 \cdot OH] \rightarrow HO_2 + O_2 \qquad 3 \cdot 10^4\ s^{-1} \qquad (12)$$

$$[O_3 \cdot OH] \rightarrow O_3 + O_2 + H_2O \qquad < 10^{10}\ s^{-1}. \qquad (13)$$

Ha kis hidroxidion koncentrációjú ózonoldathoz ($[OH^-]$ = 0,01 M) Na_2CO_3-ot adunk, a bomlás — különösen a kezdeti szakaszban — lelassul. Mivel a Na_2CO_3 csupán az OH gyököket fogja meg, a lelassulás arra utal, hogy a tiszta alkáliioldatban az ózonbomlás sebességi egyenletének másodfokú tagja az OH gyökök részvételével iniciált láncreakcióhoz rendelendő. A Na_2CO_3 gyökfogóval az OH gyökök sztöchiometriai hozama az ózonbomlás alatt 0,55 ± 0,08. Ez jóval kisebb annál a 2-es értéknél, amelyet az (1) egyenlet — mint kezdőlépés — feltételezése alapján várnánk.

Másrészt a sztöchiometriai hozam megfelel a (2) és (3) reakciók szerinti kezdőlépésnek. Adataink alátámasztják ezt a következtetést.

Az OH gyökök részvételével iniciált ózonbomlás sebessége a

$$\text{sebesség}_{(\text{lánc})} = k_{11}[O_3][OH] \qquad (14)$$

kifejezéssel adható meg. Minthogy ilyen kis hidroxidion koncentrációjú oldatban az (5) reakciót és az O_3^- bomlását a (2) vagy (3) kezdőlépésnél jóval gyorsabbnak találjuk, az OH gyök koncentrációja arányos az ózon és a hidroxidionok koncentrációjával. Ily módon

$$[OH]_{ss} = \frac{2k_{OH^-}[O_3][OH^-]}{k_s[S]}, \qquad (15)$$

ahol $k_s[OH][S]$ az a sebesség, amellyel egyéb gyökök, vagy az esetleges oldatbeli szennyezés befogja az OH gyököket. A (10) és (11) egyenletek figyelembevételével a teljes (16) sebességi egyenletben másodfokú tagot is kapunk:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{OH^-}[OH^-][O_3] + \frac{2k_{OH^-}[OH^-][O_3]^2}{k_s[S]}. \qquad (16)$$

Hart [16] szerint a karbonátgyök (CO_3^-), amely a reakció kezdeti szakaszában felgyűlik, majd fogy (a 2. ábra betétje), reagál az ózonnal és ezért k_{OH^-} valós értékét csak a kezdeti sebességből kaphatjuk meg. A 2. ábrán látható kezdeti szakaszból nyert k_{OH^-} érték 111 $M^{-1}s^{-1}$. Ez jól egyezik a Hart [16] által mért 109 ± 43 $M^{-1}s^{-1}$ értékkel.

A 2. ábrán az ózonbomlás későbbi szakaszából k_{OH}--ra 182 $M^{-1}s^{-1}$-et kapunk, ami 64 %-kal nagyobb, mint a kezdeti szakaszból nyert érték. A későbbi szakaszból származó nagyobb állandó a további

$$CO_3^- + O_3 \longrightarrow \text{termékek } (CO_2 + O_2^- + O_2) \qquad (17)$$

reakciónak tulajdonítható. Ha feltesszük, hogy az ózonbomlás kezdőlépése a (2) vagy a (3) reakció, amelyet azután a (4)—(9) folyamatok követnek, akkor három ózonmolekulából két OH gyök és így két CO_3^- gyök keletkezik.

Ha — Na_2CO_3 jelenlétében — minden CO_3^- gyök reagál egy ózonmolekulával, akkor az ózonbomlás későbbi szakaszában a sebességnek kb. 66 %-kal felül kell múlnia a kezdeti szakasz sebességét. Ekkor a (17) reakció termékei nem lépnének az ózonnal további reakciókba.

Meg kell jegyeznünk azt is, hogy enyhén lúgos oldatban (pH 8—10) — ahol a kezdőlépés sebessége ($k_{OH}\text{-}[OH^-][O_3]$) jóval kisebb, mint az O_3 és CO_3^- gyök reakciójáé — az ózonbomlás egyszerűen pszeudo-elsőrend szerint folyna le a teljes időtartományban.

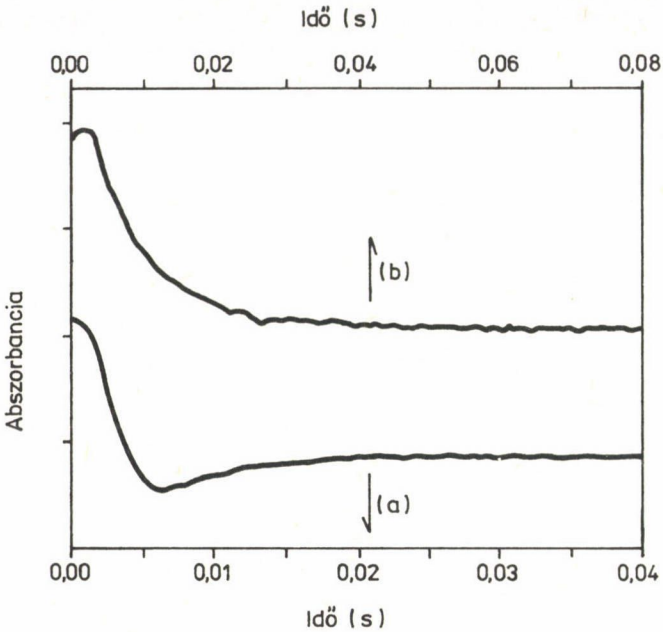
A tiszta alkálioldatban lejátszódó ózonbomlásnál a pszeudo-elsőrendű ábrázolások erősen változnak a hidroxidionok koncentrációjának növekedtével. Erősen bázikus oldatban a Na_2CO_3 adagolása lassítja a reakció későbbi szakaszát.

Az a tény, hogy a kezdeti sebesség Na_2CO_3 hozzáadására nem változik, kizárja, hogy az ózonbomlás kezdőlépése az (1) reakció legyen, hiszen abban közvetlenül keletkeznek az OH gyökök. A $3 \cdot 10^{-3}$ M koncentrációban jelen levő Na_2CO_3 esetén a pszeudo-elsőrendű ábrázolás egyenesbe megy át és a $k_{OH^-} = 130\ M^{-1}s^{-1}$ értéket szolgáltatja.

A kritikus pont, amely a pszeudo-elsőrendű ábrázolás különféle OH^--koncentrációhoz tartozó alakját meghatározza, a kezdőlépés sebességének ($k_{OH}\text{-}[OH][O_3]$), valamint az O_3^- bomlási sebességének különbségével hozható összefüggésbe. A 4. ábrából az O_3^- bomlását jellemző elsőrendű sebességi állandó hozzávetőleg 20—30 s^{-1} nagyságú.

Ez arra utal, hogy az O_3^- bomlása jóval gyorsabb, mint az 1. és 2. ábrán látható ózonbomlás gyengén lúgos közegben. Ilyen körülmények között tehát a láncreakció és az azt kísérő O_3^- bomlás egyidejűleg játszódnak le a (2) vagy a (3) reakció után, ennélfogva a (16) egyenlet közvetlenül alkalmazható.

Másrészt viszont erősen lúgos oldatban ($[OH^-] \approx 0{,}1$ M) a láncreakció az O_3^- felhalmozódásának mintegy 0,02 s időtartama után indul meg. Ebben az esetben a láncreakció nem szolgáltat másodfokú tagot az ózonbomlás egyenletéhez, mivel az O_3^- koncentrációja már nem arányos az ózon koncentrációjával.



5. ábra. Összegzett stopped-flow görbék 20 °C-on, az O_3 és H_2O_2 gyors keverésekor.
$[O_3]_o = 4{,}92 \cdot 10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_o = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ M, $[OH^-] = 0{,}117$ M.
(a): 260 nm-en felvett görbe (O_3 eltűnése, O_2^- megjelenése), (b): 430 nm-en felvett görbe (O_3^- megjelenése).

Így tehát a Na_2CO_3 adagolása csak a későbbi szakaszban lassítja az ózonbomlást; a pszeudo-elsőrendű ábrázolások a Na_2CO_3 mennyiségének növelésével egyre közelebb kerülnek az egyeneshez, hiszen ezen az időskálán a CO_3^- gyök — amely az OH gyök befogásával képződik — nem reagál az ózonnal.

Ámbár kizárhatjuk a hidroxidionról az ózonra történő közvetlen elektronátvitelt ((1) reakció), pusztán kinetikai adatokból mégsem dönthető el, hogy a (2) és (3) reakciókból melyik iniciálja az ózon bomlását.

Ha a (3) reakciót tekintjük a kezdőlépésnek, akkor az O_3^--nak az ózon bomlásával egyidejűleg kell felszaporodnia a reakció kezdeti szakaszában, mivel ismereteink szerint [17] az (5) reakció nagyon gyors ($k_5 = 1{,}5 \cdot 10^9$ $M^{-1}s^{-1}$). Amint a 4. ábrából kitűnik, az O_3^- felszaporodásának van indukciós periódusa. Ha a (2) reakciót tekintenénk kezdőlépésnek, akkor az O_3^- felszaporodásának késve kellene bekövetkeznie, mert a (4) reakció nem tekinthető pillanatszerűnek a (2) folyamathoz képest, amelyben a HO_2^- koncentrációja 10—20 ms-on belül stacionáriussá válik. Ezekből az eredményekből a (2) re-

akció szerinti közvetlen oxigénátvitel tűnik az ózonbomlás legésszerűbb kezdőlépésének.

Az 5. ábrán — 0,117 M hidroxidion koncentrációnál — a szuperoxidionok és ozonidionok képződése látható az ózon és a HO_2^- reakciójában — ahogyan az a (4) egyenletből következne.

Észre kell azonban vennünk, hogy az ábra szerint az ózon elfogyása után az O_2^- ionok is felszaporodnak. Ez sugallja a pótlólagos (18) reakciót, amelyben — lévén az ózon elbomlása után az egyetlen észrevehető koncentrációjú részecske — O_3^- ionból O_2^- ion képződik:

$$O_3^- + OH \longrightarrow 2O_2^- + H^+. \qquad (18)$$

Az OH gyök részvételét az a kísérleti adat támasztja alá, amely szerint Na_2CO_3 feleslegben (0,01 M) az ózon bomlása nem szolgáltat O_2^- ionokat.

Az ózonbomlás kezdőlépésének valódi sebességi állandója Na_2CO_3 jelenlétében, kis és nagy hidroxidion koncentrációnál végzett kinetikai mérésekből határozható meg.

A (2), majd (4) és (5) reakciók iniciálta folyamatokat figyelembe véve — a 2. ábrán feltüntetett eredmények alapján — a (2) reakció sztöchiometrikusan korrigált sebességi állandója $111/3 = 37\ M^{-1}s^{-1}$.

Mindent összevéve az ózon vizes oldatban történő bomlására a következő általánosított sebességi egyenletet írhatjuk fel:

$$\text{sebesség} = k_{OH^-}[O_3][OH^-] + k_2[O_3]^2[OH^-]. \qquad (19)$$

A k_{OH^-} és k_2 értékei azonban észrevehetően változnak az oldat összetételével (azaz az ózon és a hidroxidionok koncentrációjával, gyökfogók, pl. CO_3^{2-}, PO_4^{4-} jelenlétével vagy távollétével stb.). A (19) általánosított sebességi egyenlet megfelel a következő mechanizmusnak:

Iniciálás

$$O_3 + OH^- \longrightarrow HO_2^- + O_2 \qquad 40\ M^{-1}s^{-1}$$

Láncterjedés/láncvégződés

$$HO_2^- + O_3 \longrightarrow O_3^- + HO_2 \qquad 2{,}2 \cdot 10^6\ M^{-1}s^{-1}$$

$$HO_2 + OH^- \longrightarrow O_2^- + H_2O \qquad pK = 4{,}8$$

$$O_2^- + O_3 \longrightarrow O_3^- + O_2 \qquad 1{,}6 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}$$

$O_3^- + H_2O \longrightarrow OH + O_2 + OH^-$	$20—30\ s^{-1}$
$O_3^- + OH \longrightarrow O_2^- + HO_2$	$6 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}$
$O_3^- + OH \longrightarrow O_3 + OH^-$	$2{,}5 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}$
$OH + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2$	$3 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}$
$OH + CO_3^{2-} \longrightarrow OH^- + CO_3^-$	$4{,}2 \cdot 10^8\ M^{-1}s^{-1}$
$CO_3^- + O_3 \longrightarrow$ termékek $(CO_2 + O_2^- + O_2)$	
$HO_2^- + H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + OH^-$	$pK = 11{,}65.$

További — az ózon báziskatalizált bomlása szempontjából kisebb súlyú — lépések részletes leírását találjuk Hart, Hoigné és munkatársaik dolgozataiban [15—19].

ÖSSZEFOGLALÁS

Tanulmányoztuk az ózon bomlását lúgos oldatban, ahol a reakció a $-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] + k_2[O_3]^2$ általános egyenlettel írható le. A másodfokú tag a gyökfogó tulajdonságú Na_2CO_3 jelenlétében nem figyelhető meg. Az OH^- iont nagy koncentrációban tartalmazó oldatokban a sebességi egyenlet jelentősen megváltozik és a Na_2CO_3 csupán lassítja a reakció későbbi fázisát. Bizonyítékot szolgáltatunk arra, hogy a reakció kezdőlépése $O_3 + OH^- \longrightarrow HO_2^- + O_2$, ami két elektron átvitelének, vagy az ózonról a hidroxidionra történő oxigénatom átmenetnek felel meg.

ABSTRACT

The decomposition of ozone has been studied in basic solution where the reaction can be described by the following general rate law: $-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] + k_2[O_3]^2$. The second order term is not observed in the presence of Na_2CO_3 which acts as a radical scavenger. In solutions of high $[OH^-]$, the rate law changes markedly and Na_2CO_3 only retards the latter stages of the reaction. Evidence is presented for the initiation step $O_3 + OH^- \longrightarrow HO_2^- + O_2$ which corresponds to a two electron transfer process or an oxygen atom transfer from ozone to hydroxide ion.

IRODALOM

1. Symons, J. M.: Ozone, Chlorine Dioxide, and Chloramines as Alternatives to Chlorine for Disinfection of Drinking Water. Elhangzott: Second Conference on Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Gatlinburg, TN, Cot 31 — Nov. 4, 1977.
2. Peleg, M.: Water Res. 10, 361 (1976).
3. Zeilig, N. M.: J. Am. Water 75, 34 (1983).
4. Guinvarch, P.: Three years of ozone sterilization of water in Paris. Ozone Chemistry and Technology, Advances in Chemistry Series No. 21 (1959) 416—429.
5. Katzenelson, E., Kletter, B., Shuval, H. I.: J. Am. Water Works Assoc. 66, 725—729 (1974).
6. Gorol, M. O., Singer, P. C.: Environ. Sci. Technology 16, 377 (1982).
7. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 14th ed., American Public Health Association, Washington, D. C. 1975.
8. Gordon, G., Grunwell, J.: Comparison of Analytical Methods for Residual Ozone. Proceedings of the Second National Symposium on Municipal Waste Water Disinfection (Eds.: Venosa, A., Akin, E. W.), United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 1982, Vol. 18, 226—245.
9. Bader, H., Hoigné, J.: Ozone: Sci. Eng. 4, 169 (1982).
10. Hoigné, J., Bader, H.: Vom. Wasser 55, 261 (1980).
11. Tomiyasu, H., Gordon, G.: Anal. Chem. 56, 752 (1984).
12. Straka, M. R., Pacey, G. E., Gordon, G.: Anal. Chem. 56, 1973 (1984).
13. Grunwell, J., Benga, J., Cohen, H., Gordon, G.: Ozone: Sci. Eng. 5. 203 (1983).
14. Stanley, J., Johnson, D.: Analysis of Ozone in Aqueous Solution. Handbook of Ozone Technology and Applications (Eds.: Rice, R. G. and Netzer, A.), Ann Arbor Science (The Butterworth Group), Ann Arbor 1982, 255—276.
15. Staehelin, J., Hoigné, J.: Vom. Wasser 48, 283 (1977).
16. Fornl, L., Bahnemann, D., Hart, E. J.: J. Phys. Chem. 86, 255 (1982).
17. Buhler, R. E., Staehelin, J., Hoigné, J.: J. Phys. Chem. 88, 2560 (1982).
18. Sehested, K., Holcman, J., Bjergbakke, E., Hart, E. J.: J. Phys. Chem. 88, 269 (1984).
19. Sehested, K., Holcman, J., Bjergbakke, E., Hart, E. J.: J. Phys. Chem. 86, 2066 (1982).
20. Ivanov, Yu. E., Nikitina, G. P., Pushlenkov. M. F., Shunkov, V. G.: Zh. Fiz. Khim., 46, 2163 (1972).
21. Hoigné, J., Bader, H.: Chimica 29, 20 (1975).

22. Staehlin, J., Hoigné, J.: Vom. Wasser 61, 337 (1983).

23. Gorbenko-Germanov, D. S., Kozlova, I. V.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 210, 851—854 (1973).

24. Gorbenko-Germanov, D. S., Kozlova, I. V.: Zh. Fiz. Khim. 48, 166—168 (1974).

25. Rothmund, V., Burgstaller, A.: Monatsh. Chem. 34, 665—692 (1913).

26. Sennewald, K.: Z. Phys. Chem. A164, 305—317 (1933).

27. Weiss, J.: Trans. Far. Soc. 31, 668—681 (1935).

28. Alder, M. G., Hill, G. R.: J. Am. Chem. Soc. 72, 1884—1886 (1950).

29. Stumm, W.: Helv. Chem. Acta 37, 773—778 (1954).

30. Kilpatrick, M. L., Herrick, C. C., Kilpatrick, M.: J. Am. Chem. Soc. 78, 1784—1790 (1956).

31. Rankas, M. M., Siirode, E. K., Kyulm, S. R.: Chem. Abstr. 60, 2633e (1964).

32. Czapski, G., Samuni, A., Yellin, R.: Isr. J. Chem. 6, 969—971 (1968).

33. Hewes, C. G., Davison, R. R.: AIChE J. 17, 1, 141—147 (1971).

34. Merkulova, V. P., Louchikov, V. S., Ivanovski, M. D.: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Technol. 14, 5 (1971).

35. Taube, H., Bray, W. C.: J. Amer. Chem. Soc. 62, 3357 (1940).

36. Roth, J. S., Sullivan, D. E., D'Ambrosi, M.: Ozonews Technical Paper Section 7, Int. Ozone Assoc. (1979).

37. Gilbert, E.: Vom. Wasser 43, 275 (1974).

38. Gilbert, E.: Water Res. 14, 1637 (1980).

39. Joy, P., Gilbert, E., Eberle, S. H.: Water Res. 14, 1509 (1980).

40. Hoigné, J., Bader, H.: Occurrence and Fate in the Environment. Organometals and Organometalloids, Herausgeber, Brindkmann, F. E., Bellama, J. M., ACS-Symp. Series, 82, Amer. Chem. Soc., 1978, 292.

41. Hoigné, J., Bader, H.: Water Res. 10, 377 (1976).

42. Stachlin, J.: Ozonerfall in Wasser: Kinetik der Initiierung der OH^- Ionen und H_2O_2 sowie der Folgereaktionen der OH^- und O_2^- Radikale. Ph. D. thesis, ETH-Zürich, 7343 (1983).

Fordította:

Póta György

Kémiai Közlemények 65. kötet 1986 p. 195—213

A VINIL-BROMID ÉS A FLUOR REAKCIÓJÁNAK REZGÉSI GERJESZTÉSE SZILÁRD ARGONBAN*

STELLA NUNZIANTE-CESARO**, HEINZ FREI,
GEORGE C. PIMENTEL

(Chemistry Department, University of California, Berkeley, California 94720, USA)

Érkezett: 1985. július 8.

BEVEZETÉS

A hűtött mátrixokban infravörös gerjesztés hatására lejátszódó bimolekuláris reakciók izgalmas kísérleti lehetőséget tárnak föl, de ez ideig csak néhány egyértelműen sikeres kísérletre volt példa. A korábbi munkákat F r e i és mtsai foglalják össze (a későbbiekben I-vel jelöljük az [1] hivatkozást), és öt addíciós rendszert írnak le, amelyből azonban csak kettő mutatott reakciót infravörös gerjesztés hatására. A C_2H_4/F_2 [2] rendszer további vizsgálata rámutatott a gerjesztés rezgésmód-specifikusságára, ami fokozta az érdeklődést a vizsgálatoknak más rendszerre történő kiterjesztésére (a továbbiakban II-vel jelöljük a [2] hivatkozást). Következésképpen számos addíciós reakciót vizsgáltunk meg, a C_2H_4/F_2 példája nyomán. Ezeket a vizsgálatokat az alábbiakban mutatjuk be, különös tekintettel a csoportban legreaktívabb $F_2 + C_2H_3Br$ rendszerre.

KÍSÉRLETI RÉSZ

A mérőkészüléket és a mérési módszert I ismerteti. Szuperszonikus hatáson alapuló kettős kifagyasztást alkalmaztunk a gázok előzetes reakcióját minimumra történő korlátozásra; a CsI szubsztrát hőmérséklete a kifagyasztás, a besugárzás és a spektroszkópiai vizsgálat alatt 12 K volt. A reagenseket előzetesen Ar-ral kevertük össze 400 : 1-től 5 : 1-ig terjedő mólarányban — a minta 1-2 mmólnyi mennyisége 1-2 mmól/óra sebességgel fagyott ki.

*Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság rendezésében tartott előadás (S.N.C.) nyomán (1984. szeptember 24.).

**Jelenlegi címe: Instituto di Chimica-Fisica, Universita degli Studi di Roma 00185.

A zártkörű hűtőberendezést, a CO és CO_2 lézert, valamint a Nicolet 7199 FT-IR készüléket az I-ben leírtaknak megfelelően használtuk. Emellett, a 3000--3200 cm^{-1}-es tartományban a gerjesztést F-centrumú, folyamatosan hangolható lézerrel (Burleigh Fcl 10) végeztük, ugyanúgy, mint II-ben.

A keverékeket -- az F_2/Ar és ClF/Ar kivételével -- üvegből készült vákuumrendszerben állítottuk elő, amazokat előzetesen passzivált rozsdamentes acélból készült, 2,4 l-es rozsdamentes acél tartállyal, 30 colos Ashcroft típusú nyomásmérővel és Whitey típusú rozsdamentes acél szeleppel ellátott vákuumrendszerben kevertük össze és fagyasztottuk ki [3]. Az említett két keveréket cseppfolyós N_2-ba merülő, rozsdamentes acélból készült spirálcsapdán vezettük keresztül a kifagyasztás előtt. A jódot használat előtt szublimáltattuk. A többi vegyszert: 1,3-butadién (Matheson; 99,86%), vinil-klorid (Matheson; 99,5%), vinil-bromid (Matheson; 99,5%), F_2 (Matheson; 98%), ClF [3], Cl_2 (Matheson; 99,9%), Br_2 (Mallinckrodt; A.R.), 1,1, cisz-1,2- és transz-1,2-difluoro-etilén és Ar (Matheson; 99,998%), tisztítás nélkül használtuk föl.

EREDMÉNYEK

A. 1,3-butadiénnel végzett kísérletek

Argonnal kevert 1,3-butadiént (Ar/C_4H_6 = 50) együtt fagyasztottuk ki ekvimoláris mennyiségű Ar/F_2 = 50-es keverékkel 12 K-en. A kifagyasztás után közvetlenül, besugárzás alkalmazása nélkül (kivéve természetesen a színképfelvétel alatti tízperces globár fényforrás sugárzását) sok olyan abszorpciós sáv jelent meg, amelyek hiányoznak a butadién színképéből. Véleményünk szerint ezek az abszorpciók a kifagyasztás alatt lejátszódott előzetes reakciókra utalnak, de semmiképpen sem mutathatják, hogy a 10 percig tartó globár fény sugárzása elegendő minden reagenspár elfogyásához.

Hasonló kísérleteket végeztünk az 1,3-butadiénnel az Ar/C_4H_6 = 50 keverékek és az Ar/R = 5 keverék ekvimoláris mennyiségének együttes kifagyasztásával, ahol R = Cl_2, ClF, Br_2, I_2 és XeF_2. Semmilyen vizsgált besugárzási feltétel mellett (1. táblázat) sem tapasztaltunk új jelenséget. Minden reagens mátrixot legalább 10 percig globár fénnyel sugároztunk be a színképfelvétel alatt, emellett a butadién egy vagy több abszorpciós frekvenciáján lézerrel is gerjesztettünk (vö. 1. táblázat).

A reakciótermék mennyisége ezen kísérletek egyikében sem nőtt észlelhető mértékben.

1. táblázat

Kísérletek az 1,3-butadién halogénezésére szilárd Ar-ban 12K-en
(C_4H_6(R)Ar = 1(5)100)

Gerjesztő frek. (cm^{-1})	Teljesítmény (mW/cm^2), idő (min)	Modell-vegyületek	Gerjesztő frek. (cm^{-1})	Teljesítmény (mW/cm^2), idő (min)	Modell-vegyületek
Globar	50; 180-960	valamennyi vegyület	1827,2 1825,6	587; 60	XeF_2 XeF_2
3113	7,5; 30	Cl_2	1823,5	1133; 90	XeF_2
3111	7,5; 20	Cl_2	1819,7	433; 180	ClF
3109	7,5; 20	Cl_2	1817,6		ClF
3107	7,5; 40	Cl_2	1815,9	1067; 60	Cl_2 ClF
3105,3	7,5; 30	Cl_2			
3101	7,5; 60	Cl_2	1633,5	287; 120	I_2
3099	7,5; 60	Cl_2	1591,4	393; 90	Cl_2, ClF, Xe
3097,1	7,5; 60	Cl_2	1587,9	313; 150	Br_2, I_2
1834	800; 70	I_2	1091,0	310; 15	XeF_2

B. Vinil-kloriddal végzett kísérletek

Szuperszonikus hatáson alapuló, kettős kifagyasztású kísérletben $C_2H_3Cl/F_2/Ar$ = a/2/150-es végső koncentrációarányú mintát 60 percig sugároztuk be (1200, illetve 1000 mW/cm^2-es teljesítménnyel) a CO lézer mindkét színképvonalán (1808,5, illetve 1812,4 cm^{-1}). Ezek a színképvonalak a kettős kombinációk következtében a vinil-klorid abszorpciójával esnek egybe. A terméksávok egyértelmű növekedését nem tudtuk igazolni.

C. Vinil-bromiddal végzett kísérletek

A vinil-bromidot kétféle arányban foglaltuk mátrixba: C_2H_3Br/Ar = 1/50, illetve C_2H_3Br/Ar = 1/250. Ezek a színképek lehetővé tették az izolált C_2H_3Br abszorpciós hullámszámainak meghatározását és a dimer állapotú vagy többszörösen aggregált C_2H_3Br néhány sávjának meghatározását is (2. táblázat, első két oszlop). A hozzávetőleges besorolás a táblázat utolsó oszlopában található.

2. táblázat

A vinil-bromid gerjesztése szilárd argonban 12K-en
(C_2H_3Br(Ar = 1)100 és $C_2H_3Br(F_2)$Ar = 1(20)140)

C_2H_3Br (izolált)	$(C_2H_3Br)_n$ (dimer, polimer)	Frequencia (cm^{-1}) $C_2H_3Br\cdot(F_2)_n$[a] (hν előtt)	$C_2H_3Br\cdot(F_2)_n$[a] (differencia-színkép)	Besorolás[b]
585,5 ms[b]	583,4 sh	585,0 ms 588,6 sh	589,2	CH_2 twist, a"
605,9 s	607,9 ms	605,9 s	605,5	CBr stretch, a'
898,7 s	899,0 sh	900,3 s	903,5	CH_2 wag, a"
948,0 s	939,9 sh	940,3 sh	942,6 sh	
		945,9 s	948,1	CH_2 wag, a"
1003,6		1003,1	1003,8	CH_2 rock, a"
1259,2 s	1256,7 sh	1250,1 s		
		1254,3 sh	1258,0	CH_2 rock, a'
1370,0 s		1370,2 s	1370,9	CH_2 def, a'
1483,7 m		1484,4 m		twist + wag, a'
1599,5 vs		1598,8 vs	1597,8	CC stretch, a'
1602,5 s		1602,3 s	1607,8 sh	
1799,4 ms	1801,7			
1800,6 sh				
			1833,6	
1838,6 sh		1843,1 sh		twist + CH_2 rock, a'
1843,6		1844,2		wag + wag, a'
			1861,6	
1888,2 vw		1883,3 vw		2 x a" wag, a'
1896,7 vw				
			1938,5	
			1979,1	
2007,7 vw		2006,9 vvw		2 x CH_2 rock, a'
2518,5 vvw		2517,0 vw		2 x CH rock, a'
2593,6 vvw		2592,7 vvw		CH_2 rock + CC stretch
2626,1 vvw		2626,5 vvw		CH rock + CH_2 def, a'
2732,7 vvw		2739,4 vvw		2 x CH_2 def'n, a'
2952,3 vvw		2952,3 vvw		CH_2 def + CC stretch

2. táblázat folytatása

C_2H_3Br (izolált)	$(C_2H_3Br)_n$ (dimer, polimer)	Frequencia (cm^{-1}) $C_2H_3Br\cdot(F_2)_n$[a] ($h\nu$ előtt)	$C_2H_3Br\cdot(F_2)_n$[a] (differencia-színkép)	Besorolás[b]
3023,0 w	3085,0	3023,6 w		CH stretch, a'
3102,0 w		3100,5		CH stretch, a'
3119,7,w		3118,7		CH stretch, a'
3711,1				CBr + CH stretch, a'
3725,2				CBr + CH stretch, a'

[a] A C_2H_3Br/Ar = 1/20/140-es keverékben a rendezetlen eloszlás az alábbi valószínűséggel szolgáltat $C_2H_3Br\cdot(F_2)_n$ komplexeket, ha a C_2H_3Br molekulát 12 szomszédos molekula veszi körül: 0,19 az n = 0-ra; 0,32 az n = 1-re; 0,25 az n = 2-re és 0,24 az $n \geq 3$-ra.

[b] A sávok besorolásában és intenzitásviszonyainak leírásában az angol szakirodalomban szokásos jelöléseket és rövidítéseket alkalmaztuk: stretch = nyújtás; def = deformáció; wag = bólogató szimmetrikus; twist = torzió, a-szimmetrikus; rock = kaszáló, aszimmetrikus. vs = nagyon erős; s = erős; m = közepes; w = gyenge; vw = nagyon gyenge; vvw = igen-igen gyenge.

Változó mennyiségű fluorral végzett kísérletsorozat tájékoztatott arról, hogy hol abszorbeál a C_2H_3Br egy vagy több szomszédos F_2 molekula jelenlétében. A tanulmányozott koncentrációk rendre $C_2H_3Br/F_2/Ar$ = 1/1,5/60; 1/6/90 és 1/20/140 voltak. Csak a harmadik legkoncentráltabb minta esetében tapasztaltunk olyan új vonásokat, amelyek (egy vagy több) F_2-vel közvetlenül szomszédos C_2H_3Br molekulákhoz rendelhetők. Ezeket a jellemzőket a 2. táblázat harmadik oszlopa mutatja.

Ugyanakkor, a reakciótermékeket adó lézerkísérletek differencia-színképéből a reaktív rácshelyek abszorpciójáról is kaptunk információt. A reaktív rácshelyeknél a színkép abszorbancia-csökkenést mutatott a reagenspárok fogyása miatt. A differencia-színkép valamennyi hullámszámát $C_2H_3/Br/F_2/Ar$ = 1/20/140 aránynál vettük fel (és a 2. táblázat negyedik oszlopában tüntetjük fel). Ennél a nagy fluorkoncentrációnál az összes C_2H_3Br molekula egyötödénél kisebb azon C_2H_3Br molekulák száma, amelyek izolált állapotban vannak jelen (feltételezve, hogy a 12 közvetlenül szomszédos atomot tetszőlegesen

3. táblázat

Lézerkísérletek

$C_2H_3Br(F_2)Ar$ = 1/20/140, T = 12 K

Lézerfrek. $\nu(cm^{-1})$	C_2H_3Br frek. az 1/20/140 keverékben $\nu(cm^{-1})$	Besugárzási idő (h)	Teljesítmény (mw)	Abszorbeált teljesítmény (mw)	Abszorbeált kvantum/s cm^2
942,4	945,87	1	410	107	$3,9 \times 10^{18}$
1605,2	1597,79/1607,77	1	450	138	$3,07 \times 10^{18}$
1808,2/1809,2	1801,71	1	1600	20	$0,40 \times 10^{18}$
1849,0	1844,21	1	1060	14	$0,27 \times 10^{18}$
3097,8	3100,45	0,5	1	0,044	$2,5 \times 10^{15}$
3110, 3112, 3116, 3117,04, 3118	3118,67	0,3 valamennyi esetben	2 valamennyi esetben	0,044	$2,5 \times 10^{15}$

választjuk ki). A C_2H_3Br molekuláknak mintegy harmada egyetlen F_2-vel szomszédos, negyede két F_2-vel és a maradék egyötöd három F_2-vel vagy még többel.

Kezdetben a besugárzási kísérletekhez a spektrométer globárját használtuk egy órát meghaladó expozíciós idővel. $C_2H_3Br/F_2/Ar$ = 1/1,5/140, illetve 1/6/140 arányok esetében nem lehetett semmilyen reakciót sem kimutatni, de az 1/20/140 arányt alkalmazva gyenge abszorpciók jelentek meg az 1000—2000 és az 1600—1650 cm^{-1} tartományban. Ennélfogva minden további besugárzási kísérletben az 1/20/140 keverési arányt alkalmaztuk.

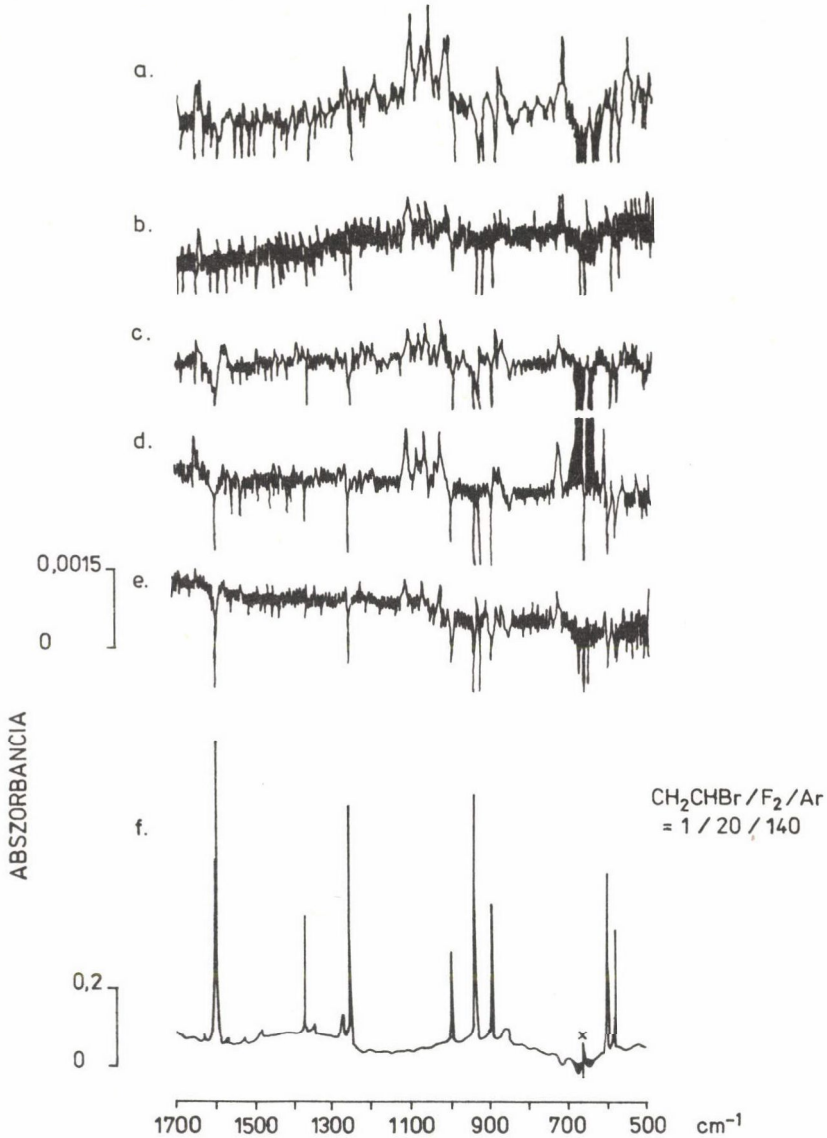
A végzett lézerkísérleteinket a 3. táblázat foglalja össze.

Minden gerjesztési frekvenciára — kivéve 942,4 mc^{-1}-t — jól megkülönböztethető termékabszorbanciák jelentek meg. A reakció 942,4 cm^{-1}-gyel is gerjeszthető, de nem kellő mértékben ahhoz, hogy a színképelemzés során a reakció előreahaladása mérhető legyen. Az 1. ábra hat színképet mutat az 500—1700 cm^{-1} frekvenciatartományban. A legalsó színkép (f) közvetlenül a kondenzálás után és a lézeres besugárzás előtt készült. Az (a), (b), (c), (d) és (e) színképek differenciaszínképek, amelyek a lézersugárzás utáni abszorbancia és a sugárzás előtti abszorbancia különbségét mutatják. Az eltérés fölfelé a termék növekedését, lefelé a reagenspárok abszorpciójának a reakció következtében fellépő csökkenését mutatja. A besugárzási időket az ábraaláírásban adtuk meg. A besugárzási frekvenciák (a), (b), (c), (d) és (e)-re rendre 3116; 3097,8; 1849,0; 1808,2/1809,2 és 1605 cm^{-1} voltak.

Ezek a színképek akkor válnak értelmezhetővé, ha kvantumhatásfokban fejezzük ki őket. Abszolút kvantumhatásfokot nem mértünk, de a kísérletek felvilágosítanak a relatív kvantumhatásfokról. A termék ΔA abszorbancianövekedésének és az időnek hányadosa megközelíti a terméknövekedés görbéjének meredekségét. Ha ezt az időt az abszorbeált lézerfotonok módjaiban $,N^L$, fejezzük ki, akkor a $\Delta A/N^L$ hányadost a Φ^L kvantumhatásfok határozza meg (de a két mennyiség nem egyenlő). Amennyiben ugyanahhoz a ν_p termékfrekvenciához — de különböző ν_L és ν_L, gerjesztő lézerfrekvenciához tartozó két ilyen hányadost hasonlítottunk össze, az eredő $\Phi_{\nu_L}^{\nu_L}, (\nu_p)$ tört a kvantumhatásfok hányadosát közelíti:

$$\Phi_{\nu_L}^{\nu_L}, (\nu_p) = \frac{\Delta A^L(\nu_p)/N^L}{\Delta A^{L'}(\nu_p)/N^{L'}} \approx \frac{\Phi^L(\nu_p)}{\Phi^{L'}(\nu_p)}$$

A $\Phi_{\nu_L}^{\nu_L}, (\nu_p)$ mennyiség igen jól közelíti a kvantumhatásfok-hányadost, ha a két lézersugárzás összevethető időtartamú volt és az abszorbeált fotonok számí-



1. ábra. CH_2=CHBr/F_2/Ar ~ 1/20/140; 12K: reakciótermékek abszorpciójának változása az 1700—500 cm^{-1}-es színképtartományban az alábbi lézergerjesztéseket követően: (a) 3116 cm^{-1}; 1,5 h; 0,044 mW abszorbeált dózis; (b) 3097,8 cm^{-1}; 0,5 h; 0,044 mW abszorbeált dózis; (c) 1849,0 cm^{-1}; 14 mW abszorbeált dózis; (d) 1809,2/1808,2 cm^{-1}; 1 h; 20 mW abszorbeált dózis; (e) 1605,2 cm^{-1}; 1 h; 138 mW abszorbeált dózis.
Az (f) színképet a kifagyasztás után, a lézergerjesztés előtt vettük fel.
x: a légkörben lévő CO_2 abszorpciója

tása mind ν_L-re, mind ν_L,-re nézve a reagenspárok abszorpciójának (és nem az izolált reagensek abszorpciójának) felelt meg. Az utóbbi mennyiség (reagenspárok fotonabszorpciója) bizonytalansága korlátozza a relatív kvantumhatásfokok kvantitatív jelentőségét. Mégis, biztosak vagyunk abban, hogy az ily módon értelmezett adatok legalábbis kvalitatív jelentésűek és érdekes viselkedésre mutatnak rá. A 4. táblázat mutatja be a kísérleti eredményeket, amelyek mind a csúcs abszorbancia mérésén alapulnak és ν_L, = 3116 cm^{-1}-hez viszonyítottak. Megjegyzendő, hogy az első három oszlopot kivéve, minden adatot 10^3-nal szoroztunk meg.

A 4. táblázat alján szerepelnek a $\bar{\Phi}^{\nu(L)}_{3116}$ átlagértékek, együtt a 9 adatból álló adatsor mindegyikére vonatkozó szórással. Utóbbiak 25%-os ingadozást mutatnak. A zárójeles adatok azt jelentik, hogy mekkora szórással térnek el az egyes $\Phi^{\nu(L)}_{3116}$ értékek az átlag $\bar{\Phi}^{\nu(L)}_{3116}$-tól.

AZ EREDMÉNYEK ÉRTELMEZÉSE

A. Kísérletek az 1,3-butadiénnel

Az 1. táblázatból kiderül, hogy a C_4H_6/Cl_2 rendszert tanulmányoztuk a legalaposabban. De a reakció Ar-mátrixban nem indult meg még 3100 cm^{-1}-es (8,6 kcal/mólos) fotonenergiánál sem. Három másik reagens (I_2, X_2F_2 és ClF) esetében a legnagyobb alkalmazott energia 1825 cm^{-1} (5,2 kcal/mól), míg a Br_2-ra 1590 cm^{-1} (4,5 kcal/mól) volt. A sikertelenség magyarázható a gyors relaxációval, a nagy aktiválási energiával, a reakció szempontjából kedvezőtlen geometriai elrendeződéssel a mátrix rácshelyein. E tényezők közül az első vizsgálatában segítségre lehet az etilén/fluor rendszerrel végzett kísérletünk. II-ben a kvantumhatás jelentős csökkenése volt megfigyelhető a C_2H_4-ről <u>transz</u> -1,2-$C_2H_2D_2$-re, majd ismét újabb csökkenés a <u>cisz</u> -1,2,-$C_2H_2D_2$-re való áttéréskor. Ezeket a nagyságrendi hatásokat II-ben azzal magyaráztuk, hogy az energiaszintek megnövekedett sűrűsége gyorsabb relaxációt okoz. A butadién energiaszint-sűrűsége nyilvánvalóan sokkal nagyobb, mint az etiléné, mert 24 (és nem csak 12) a szabadsági fokainak száma és kevésbé merev a molekulaváz szerkezete. Mindazonáltal valószínű, hogy az aktivációs energiáknak is van szerepük. Vessük össze pl. a már a kifagyasztás megkezdése előtt előzetesen is reagáló C_4H_6/F_2 rendszert a C_4H_6/Cl_2-vel, amely még 3100 cm^{-1}-es gerjesztésre sem reagál. Az utóbbi rendszerben nem tapasztalt előzetes reakció és a gerjesztés hatásának teljes hiánya utalhat a Cl_2 viszonylag nagy kötésenergiájával (57 kcal/mól -- szemben az F_2 36 kcal/mólos

4. táblázat

Relatív kvantumhatásfok $\Phi_{3116}^{\nu(L)}(\nu_p)$ és az átlagtól való eltérés

ν_p	Φ_{3116}^{3116} [a, b]	Φ_{3116}^{3098}	Φ_{3116}^{1849}	$\Phi_{3116}^{1808} \cdot 10^3$	$\Phi_{3116}^{1605} \cdot 10^3$
738[c] cisz-CHFCHBr	(1,00) (+,3σ)[d]	1,41 (-,4σ)	6,9 (-,2σ)	6,1 (-,3σ)	0,50 (-,5σ)
1073	(1,00) (+,6σ)	1,29 (-,7σ)	6,3 (-,5σ)	6,0 (-,4σ)	0,49 (-,6σ)
1116 transz-CHFCHBr	(1,00) (+,4σ)	1,43 (-,3σ)	5,2 (-1,σ)	6,6 (+,2σ)	0,52 (-,2σ)
1032 cisz-CHFCHBr	(1,00) (-1,2σ)	1,06 (+,3σ)	9,6 (+1,2σ)	8,1 (+1,8σ)	0,63 (+1,4σ)
1090	(1,00) (-,3σ)	1,92 (+9σ)	7,8 (+3σ)	6,8 (+,4σ)	0,49 (-,6σ)
1649 cisz, transz-CHFCHBr	(1,00) (-,9σ)	2,04 (+1,2σ)	8,2 (+,5σ)	7,2 (+,8σ)	0,61 (+1,1σ)
1202 cisz-CHFCHBr	(1,00) (-,9σ)	2,08 (+1,3σ)	10,7 (+1,7σ)	6,5 (+,1σ)	0,57 (+,5σ)
1023 $CH_2FCHFBr$	(1,00) (+,7σ)	1,06 (-1,3σ)	5,3 (-1,0σ)	5,5 (-,9σ)	0,57 (+,5σ)
1122 CH_2CFBr	(1,00) (+1,3σ)	1,11 (-1,1σ)	5,6 (-,9σ)	4,8 (-1,7σ)	0,42 (-1,7σ)
$\bar{\Phi}_{3116}^{\nu(L)}$, σ	(1,00)	1,56 0,39	$7,29 \times 10^{-3}$ $1,95 \times 10^{-3}$	$6,40 \times 10^{-3}$ $0,96 \times 10^{-3}$	$0,533 \times 10^{-3}$ $0,067 \times 10^{-3}$

[a] 3116 cm^{-1} a referencia ν(L) érték; azonos ideig (18 perc) tartó gerjesztéseket a 3110; 3112; 3116; 3117; és 3118 cm^{-1}-es lézerfrekvenciákon végeztünk.

[b] 572; 715; 1052; 1267 és 1320 cm^{-1}-nél is észleltünk terméksávokhak valószínűsíthető sávokat, amelyek azonban a kvantumhatásfok mérésére túlságosan gyengék.

[c] A termékfrekvenciákat a csökkenő abszorbanciák sorrendjében tüntettük fel.

[d] A 3116 cm^{-1}-re megadott adat a többi négy gerjesztés átlagos szórásának ellentétes előjelű megfelelője.

kötésenergiájával) és a csökkent exoterm hatással (~ -41 kcal/mól szemben az F_2 addíció ~ -113 kcal/móljával) összefüggésben lévő megnövekedett aktiválási energia. Ugyanakkor nem befolyásolhatja az aktiválási energia a I_2 és a XeF_2 reakcióját, amelyekben a kötésenergiák és az exoterm jelleg igen közeli értéket mutatnak a F_2-al. Ezekben a példákban a geometria játszhat inhibeáló szerepet. Elképzelhető, hogy a mátrix kavitása olyan orientációra kényszeríti az $FXeF.C_4H_6$ reagenspárokat, amelyek alkalmatlanok a koncentrikus fluorozási reakció lefolyására.

B. Vinil-klorid/fluor rendszer

A fenti három magyarázat egyike sem okolja meg a C_2H_3Cl reaktivitásának hiányát F_2-vel — minthogy a C_2H_3Br elreagál F_2-dal. Noha ez az ellentmondásos viselkedés bizonyosan felkelti az érdeklődést a C_2H_3Cl/F_2 rendszer iránt, meg kell jegyeznünk, hogy csak két gerjesztő lézerfrekvenciát alkalmaztunk. Lehetséges, hogy a rendelkezésre álló CO frekvenciák nem kedvezőek a reagenspár abszorpciós frekvenciái szempontjából. Több vizsgálat szükséges, mielőtt részletes értelmezést véglegesítenénk.

C. Vinil-bromid/fluor rendszer

Lehetséges reakciók. Az I- és II-ben kapott eredményekhez hasonlóan itt is az várható, hogy a reakciók az F_2 kettőskötésre történő koncentrikus addíciójával kezdődnek, amelyet vagy stabilizálódás, vagy egy/több kétatomos molekula eliminációja követ. A szóba jöhető reakciókat — valamennyit, amely e keretek között létrejöhet — az alábbiakban adjuk meg. Megjegyzendő, hogy az eliminációval kapható eliminációs termékek azonosak a felsoroltakkal, feltéve, hogy csak a H atom migrációja lehetséges.

		ΔH^o (kcal/mól) [5]	
$CH_2CHBr + F_2$	$\longrightarrow CH_2FCHFBr$	-132	(1)
$CH_2FCHFBr^{\ddagger}$	$\longrightarrow HF + \underline{cisz}\text{-}CHFCHBr$	+ 17	(2a)
	$\longrightarrow HF + \underline{transz}\text{-}CHFCHBr$	+ 17	(2b)
	$\longrightarrow HF + CH_2CFBr$	+ 17	(2c)
	$\longrightarrow HBr + \underline{cisz}\text{-}CHFCHF$	+ 17	(3a)
	$\longrightarrow HBr + \underline{transz}\ CHFCHF$	+ 17	(3b)

		ΔH^o (kcal/mól) [5]	
$CH_2FCHFBr^{\ddagger}$	$\longrightarrow H_2$ + cisz-CHFCFBr	+ 30	(4a)
	$\longrightarrow H_2$ + transz-CHFCFBr	+ 30	(4b)
	$\longrightarrow$ FBr + CH_2CHF	+ 64	(5)
	$\longrightarrow$ 2HF + HCCBr	+ 43	(6)
	$\longrightarrow$ HF + H_2 + FCCBr	+ 57	(7)
	$\longrightarrow$ HBr + H_2 + FCCF	+ 57	(8)
	$\longrightarrow$ HF + HBr + HCCF	+ 74	(9)
	$\longrightarrow$ HF + FBr + HCCH	+ 90	(10)
	$\longrightarrow$ H_2+ FBr + HCCF	+103	(11)

A termékek azonosítása. A legkönnyebben azonosítható termékek a HF és HBr. Azonosításuk jellegzetes abszorpciós sávjuk alapján történhet, amelyet a kavitásban szintén jelen lévő olefin- vagy acetilénszármazék perturbál. Iben azt találtuk, hogy a HF abszorpciója (N_2 mátrixban, C_2H_3F szomszádságában) 3795,5 cm^{-1}-nél jelentkezik, 84 cm^{-1}-gyel az izolált HF abszorpciója alatt. Ha a HF közvetlen szomszédja C_2H_3F és C_2H_4, a HF abszorpció helye 3682,0 cm^{-1}, az eltolódás 197,5 cm^{-1}. Ez a sokkal nagyobb eltolódás azt mutatja, hogy a HF H-je szívesebben és sokkal nagyobb kölcsönhatással köt a C_2H_4-hez, mint a C_2H_3F. H-hoz. Ezt az okfejtést támasztja alá Andrews és mtsai [6] vizsgálata, akik azt találták, hogy a C_2H_4.HF komplexek 3664,3 cm^{-1}-nél abszorbeálnak, amely 216,3 cm^{-1}-gyel tolódik el az izolált HF-től. Következtetésünk: a vinil-fluorid sokkal gyengébb elektrondonor, mint az etilén.

Ezek után indokolt azt várni, hogy a dihalo-olefin termékek (2a), (2b) és (2c)-ben sokkal inkább viselkednek a vinil-kloridhoz hasonlóan, mint az etilénhez. Andrews és mtsai [6] megmérték a HF nyújtási frekvenciákat argonban: HF, izolált: 3953,8 cm^{-1}, C_2H_4.HF: 3730,7 cm^{-1} (eltolódás 223,1 cm^{-1}). Így a mi két termékfrekvenciánk (amely 3838,4 és 3910,6 cm^{-1}-nél jelenik meg) a monomer helyzettől 115,4 és 43,2 cm^{-1}-gyel tolódik el. Ezek az olyan HF molekulák plauzibilis eltolódásai, amelyek C_2H_2FBr egy vagy két molekulájával vannak kvalitásban.

Fennáll annak a lehetősége is, hogy ezen abszorpciók egyike vagy mindkettő olyan HF molekuláktól származik, amelynek közvetlen szomszédja aceti-

lén. Andrews és mtsai [6] ismét segítenek nekünk: a C_2H_2.HF komplex, szerintük, argonban 3746 cm^{-1}-nél abszorbeál. Az eltolódás (207,8 cm^{-1}) közel esik a C_2H_4.HF komplex okozta eltolódáshoz. Így azt a következtetést vonhatjuk le, hogy nem észleltünk C_2H_2-höz kötött HF-et; amint az a (10) reakcióból következne. Ugyanakkor referencia színkép hiányában, nem vethetjük el azt a lehetőséget, hogy termékünk 3838,4 és 3910,6 cm^{-1}-nél jelentkező sávja a (6), (7) és (9) reakció alapján annak következménye: a HF a HCCBr-rel, FCCBr-rel vagy a HCCF-fel van azonos kavitásban.

HBr abszorpciót nem észleltünk. Az izolált HBr argonban 2559 cm^{-1}-nél abszorbeál, a C_2H_4.HBr, illetve C_2H_2HBr komplexek 2453, illetve 2467 cm^{-1}-nél [7]. Nem találtunk terméksávot ebben a színképtartományban. Noha a HBr-abszorpció hiánya a (3), (8) és (9) reakció ellen szól, ennek a kijelentésnek jelentőségét csökkenti a HBr viszonylag kis extinkciós koefficiense: mintegy hetede ez a HF megfelelő értékének [8]. Ezt a különbséget a kavitásban képződő eltérő erősségű H-kötés okozza, aminek következtében az érzékenység a tizedrészére csökken. Szerencsére a (3), (8) és (9) reakciók egyéb termékei nagyobb érzékenységgel szolgáltatnak bizonyítékot ezekről a reakciókról.

Három számba jöhető termékről tudunk referencia színképet készíteni: a cisz és transz-1,2-difluoro-etilénről és az 1,1-difluoro-etilénről. Noha gőzszínképüket közölték korábban [9, 10], mindegyik anyagot mátrixba foglaltuk, hogy referenciaként használhatók legyenek. A cisz-1,2-CHFCHF argonban (1/180) mért legintenzívebb sávjai 1714; 1128; 1009; 985 és 766 cm^{-1}-nél jelentkeznek. 1714 cm^{-1} környékén nem találtunk abszorpciót a reakciótermékek színképében, a 766 cm^{-1}-hez legközelebbi reakciótermék-sáv 738 cm^{-1}-nél jelenik meg. Hiányuk azt mutatja, hogy a cisz-1,2-CHFCHF nem jellemző termék (3a reakció).

Hasonló módon, a transz-1,2-difluoro-etilént (argonban, 1/215) az 1153 cm^{-1}-es legerősebb, az 1275; 1140 és 877 cm^{-1}-es erős és a 3118 cm^{-1}-es közepes abszorpciós sávja jellemezné. Ezzel szemben egyetlen gyönge terméksávot észleltünk csak 1267 cm^{-1}-nél; a reakciótermékek sávjai azonban hiányoznak a többi karakterisztikus frekvencia környékén. Hiányuk, különösen 1153 cm^{-1} körül azt jelzi, hogy a transz-1,2-CHFCHF úgyszintén nem észlelhető reakciótermék (3b reakció).

Noha az (1)—(11) reakciók egyike sem képezne 1,1-difluoro-etilént, érdemes megjegyezni, hogy utóbbi molekula ismert színképe (CF_2CH_2/Ar = 1/180) alapján ez sem észlelhető reakciótermék (legdöntőbb a két legintenzívebb sáv hiánya 1734 és 1721 cm^{-1}-nél.

A difluoro-etilének extinkciós koefficiense igen nagy. Ennélfogva a reakciótermék abszorpciójának hiánya azt a következtetést erősíti meg — figyelembe véve, hogy HBr sem keletkezik —, hogy sem a (3a), sem a (3b) reakcióban nem kedvező az egyetlen HBr molekula eliminációja.

A HF abszorpció észlelése a (2), (6), (7), (9) és (10) reakciókra irányítja a figyelmet. A (2a) és (2b) reakciókban keletkező cisz- és transz-CHFCHBr színképeit közölték már [11], így az azonosítás ezen a gázfázisban fölvett színképen alapult. A cisz-izomer 5 legintenzívebb elnyelése 1672; 1219; 1055; 1035 és 733 cm^{-1}-nél található, a termék abszorpciós sávjai ehhez elfogadhatóan közeliek, 1649; 1201; 1052; 1032 és 738 cm^{-1}. A transz-izomer három legintenzívebb abszorpciója 1655; 1117 és 800 cm^{-1}-nél jelentkezik. Ez utóbbiak a termékek 1649 és 1116 cm^{-1}-es sávjaival vethetők össze. Ezekből az egyezésekből az szűrhető le, hogy a (2a), (2b) reakciókban keletkező cisz- és transz-CHF=CHBr megtalálható a rendszerben.

Az (5) reakció vinil-fluoridot eredményezne, amelynek szilárd N_2-ben felvett színképét I közli. A vegyület legintenzívebb sávjai a csökkenő intenzitás sorrendjében a következőknek adódtak ebben a vizsgálatban: 1649; 1119; 906; 878 és 928 cm^{-1}. A jelen munkában két abszorpciós sáv kapcsolódik ezekhez: 1649 és 1116 cm^{-1}. Ugyanakkor mindkét utóbbi sáv ugyanúgy hozzárendelhető a transz-CHFCHBr-hez is. Figyelemreméltóbb, hogy nincs megkülönböztethető reakciótermék-sáv a színképben 1023 és 738 cm^{-1} között; a jellegzetes vinil-fluorid-sávok (906 és 928 cm^{-1}) sem jelentkeznek. Úgy tűnik, ezek a hiányzó sávok kizárják a vinil-fluoridot a reakciótermékek közül és az a következtetés vonható le, hogy (5) nem jelentős reakció.

Minthogy I-ben és II-ben nyomát sem találtuk a kettős eliminációnak, a (6)—(11) reakciók valószínűtlennek tűnnek. Mindazonáltal tekintetbe kell venni őket, mert az (1) reakció exotermebb lehet, mint a neki megfelelő reakció I-ben. Az acetilén színképe természetesen ismert [12], amelyet ural a 729 cm^{-1}-es erős sáv és a gyengébb, de igen jellegzetes CH nyújtás 3287 cm^{-1}-nél. Reakciótermék-sávot 738 cm^{-1}-nél találtunk és valószínűleg a termékhez rendelhető a 715 cm^{-1}-es gyenge sáv is: bármelyikük lehet acetilénsáv, amelyek a kavitásban levő, a (10) reakcióban képződő egyéb termékek hatására eltolódnak. A 3287 cm^{-1}-es abszorpciós sáv hiánya nem tekinthető döntőnek, mert minden C-H nyújtási sáv gyenge. Így lehetséges, hogy az acetilén is reakciótermék.

A fluoracetilén intenzíven abszorbál [13, 14] 3355, 2255 és 1055 cm^{-1}-nél, kevésbé intenzív sávokat 1156 és 578 cm^{-1}-nél ad. Noha 1052 cm^{-1}-nél megjelenik egy gyönge terméksáv, a 2255 cm^{-1} körüli terméksáv hiánya a (9)

reakció ellen szól. A (6) reakció is elvethető, mert a reakciótermék sávjai között nem jelentkezik a HC≡CBr három legintenzívebb sávja (2085, 618 és 3325 cm^{-1} [14]) közül egyik sem.

A difluoro-acetilén [15] legerősebb sávja 1149 cm^{-1}-nél, az ezt követő erősségű sáv 1370 cm^{-1}-nél jelentkezik, utóbbi erős reagensabszorpcióval esik egybe. A legközelebbi terméksáv 1122 cm^{-1}-nél jelenik meg, elég messze az ahhoz szükséges egyezéstől, hogy a sáv C_2F_2-höz rendelhető legyen. Arra következtetünk, hogy a (7) reakció valószínűleg nem játszik jelentős szerepet.

Ily módon a kettős elimináció egyetlen bizonyítéka a 738 és 715 cm^{-1}-es terméksávok közelsége lenne a 729 cm^{-1}-es acetilén sávhoz. Ennek ellenére nem tűnik valószínűnek, hogy a (10) reakció lejátszódik akkor, amikor a többi kettős eliminációhoz vezető (6) és (11) reakciók nem mennek végbe. Továbbá lehetséges az, hogy a 738 cm^{-1}-es sáv a cisz-CHFCHBr miatt és a 715 cm^{-1}-es sáv egy másik, azonosítatlan termék miatt lép föl.

Értékelendő még a fennmaradó (1), (2c), (4a) és (4b) reakció. Ezen reakciók termékei egyikének sincs irodalmi infravörös színképe. A kérdés bonyolult, mert az (1) reakció esetében az 1-bromo-1,2-difluoro-etánnak három rotációs konformerje van, amelyek mindegyike rendelkezik saját színképpel. Ennélfogva a fennmaradó, valószínűsíthető reakciótermékek analíziséhez kizárólag modellmolekulák karakterisztikus spektrális tartományai szolgálhatnak felvilágosítással.

Pl. az olefin C-F nyújtási rezgések erős abszorpciót mutatnak az 1100—1500 cm^{-1}-es tartományban [16]. Másfelől az alkil C-F nyújtások általában alacsonyabbak [17] és a 1010—1040 cm^{-1} tartományban jelennek meg. Így meggyőzőnek tűnik a 1052 és 1023 cm^{-1}-es sávoknak az (1) reakcióban képződő $CH_2FCHFBr$ két rotációs izomerjének CF kötéseihez történő hozzárendelése. A fentiekhez hasonlóan csökken az alkil C-Br nyújtási rezgésmódok [20] frekvenciája és a reakciótermék 575 cm^{-1}-es sávja is $CH_2FCHFBr$-hez rendelhető. Ezek a jellemző sávok a legjelentősebb bizonyítékai az (1) reakció lejátszódásának és annak, hogy nem minden így előállított, gerjesztett etánmolekula vész el az egymást követő eliminációs reakcióban.

A (2c) reakcióban keletkező CH_2CFBr jelenlétére a 850—900 cm^{-1} körüli abszorpciós sávok utalhatnak, amely az egyetlen CH_2 csoportot tartalmazó olefinek síkra merőleges bólogató rezgéseinek szokásos tartománya [22] és/vagy az 1100—1150 cm^{-1} közötti abszorpció, amely a korábban említett olefin C-F nyújtások tartománya. Az utóbbiak az 1122 cm^{-1}-es sáv CH_2CFBr-hez való hozzárendelését valószínűsítik, ami szerint a (2c) reakció is lejátszódik.

A 2. táblázat besorolásaiból kitűnik, hogy jó néhány reakciótermék-sávot nem rendeltünk semmilyen rezgésmódhoz, ezek: 1320,0; 1267,1; 1090; 1073,1 és 715 cm^{-1}-nél találhatók. Néhány sáv ezek közül kétséget kizáróan összefüggésbe hozható már azonosított reakciótermékekkel, de a sávok megjelenését okozhatják a (4a) és (4b) reakciók termékei is, amelyek színképe szintén nem ismert.

Összefoglalva: a reakciótermékek azonosítása azt mutatja, hogy a gerjesztés során a (2a), (2b) és valószínűleg a (2c) HF eliminációs reakciók játszódnak le, de nem valószínű a (6)—(11) típusú kettős elimináció. Bőséges bizonyíték utal arra, hogy az (1) reakció terméke stabilizálódik és részben meg is marad. A kísérletek azt jelzik, hogy HBr elimináció nem következik be. Meggyőző bizonyítékot egyetlen terméksáv sem szolgáltat arról, hogy a (4a), (4b) reakciók lejátszódnak-e.

Relatív kvantumhatásfok. A $\bar{\Phi}^{\nu(L)}_{3116}$ átlagértékek és szórásuk azt mutatja (l. 4. táblázat), hogy — kb. ±25 % pontossággal — a kvantumhatásfok független a tanulmányozott terméksávtól. Az átlagértékek összehasonlítása azt mutatja, hogy ezek a mennyiségek jelentős mértékben és monoton módon függenek a fotonenergiától, éppúgy, mint azt II-ben felfedezték. Φ több, mint három nagyságrenddel változik, amikor a gerjesztés 1605 cm^{-1}-ről 3116 cm^{-1}-re módosul. Ez még megdöbbentőbb, mint az etilén/fluor rendszerben ugyanebben a színképtartományban észlelt két nagyságrendnyi változás.

A rezgésmód-specifikusság vizsgálatát a fotométerrel elérhető pontosság és annak mértéke korlátozza, amennyivel szívesebben lépnek kapcsolatba az abszorbeált fotonok a $CH_2CHBr.F_2$ reagenspárral, mint az izolált CH_2CHBr molekulával. Ha feltételezzük, hogy az abszorbeált fotonok reagenspárt elérő töredékmennyisége minden gerjesztő frekvenciára ugyanaz, abban az esetben Φ rezgésmód-fajlagosságra is utalhat. Így $\bar{\Phi}$ 12-szeres változását tapasztaljuk, ha a gerjesztés 1605 cm^{-1}-ről 1808 cm^{-1}-re módosul, de $\bar{\Phi}$ változása csak 14 %-os, ha a gerjesztés 1808 cm^{-1} helyett 1849 cm^{-1}-en történik. Ez azt mutatja, hogy az 1849 cm^{-1}-es gerjesztésnek a kvantumhatásfokhoz való hozzájárulása, azaz az 1808 cm^{-1}-es gerjesztéshez viszonyított növekménye igen alacsony. Noha ez utóbbiak rezgésmód-szelektivitásra utalnak, a fent említett bizonytalanságok miatt konkluzív értékelés nem végezhető. Még kevesebb vonható le a 3098 és 3116 cm^{-1}-es sávokhoz tartozó kvantumhatásfokokról. Minthogy ezek a frekvenciák igen közel esnek egymáshoz, bármely kísérleti körülmény eredményeként is csak a kvantumhatásfok kismértékű változása várható és ezáltal a nagy hibahatárok elfednék a rezgésmód-szelektív hatásokat.

Az adatok hibahatárain belül gerjesztés-specifikus változásokat is kereshetünk. Statisztikusan becsülve, várhatóan az adatoknak mintegy harmada különbözik σ-nál nagyobb mértékben az átlagtól. És valóban a 4. táblázatban a 36 adatból 12 így különbözik. Szintén megjegyzésre méltó az, hogy a különbségek az első öt terméksáv esetében a legkisebbek: ezek a legpontosabban mérhető adatok — mert ezek a sávok a legerősebbek. Az adatok azt mutatják, hogy a termék eloszlása $\pm 25\%$-ra független a gerjesztő frekvenciától. Az egyetlen spektrális rendellenesség, amely bizonyosan kívül esik a fotometrikus bizonytalanságon, az 1023; 1032 és 1073 cm^{-1}-es sávok relatív intenzitásviszonyainak változása a gerjesztő frekvencia 3116-ról 1808 cm^{-1}-re való csökkentésének függvényében. A különbségek azzal magyarázhatók, hogy az 1808 cm^{-1}-es gerjesztés annak a terméknek kedvez, amelyik 1032 cm^{-1}-nél abszorbeál, szemben egy 1023 cm^{-1}-nél abszorbeáló másik termékkel (vagy lehetséges, hogy az 1808 cm^{-1}-es gerjesztés az 1023 cm^{-1}-es alapfrekvenciájú terméket úgy alakítja át, hogy ez a frekvencia 1032 cm^{-1} lesz).

KÖVETKEZTETÉSEK

A vinil-bromid/F_2 reakció újra bizonyítja I és II eredményeit, amelyek szerint a kvantumhatásfok növekedése a foton energiájával együtt növekszik: általánosan és nagy mértékben. Ez a hatás nagyobb, mint az etilénre leírt jelenségé, mert a 3μ gerjesztésre (3116 és 3098 cm^{-1}) kapott kvantumhatásfok százszor akkora, mint az 1849 és 1809 cm^{-1}-es gerjesztő frekvenciák kvantumhatásfoka és ezerszer akkora, mint az 1605 cm^{-1}-es gerjesztésé. A kísérleti hibán belül nem észleltünk reakciót a 942 cm^{-1}-es gerjesztéssel, ami a kvantumhatásfok további legalább egy nagyságrendnyi csökkenésére utal. Elképzelhető, hogy a kvantumhatásfokokban megmutatkozó nagy ellentét azt jelzi, hogy a reakció aktiválási energiája 1605 cm^{-1} körül van és így az alacsonyabb frekvenciákkal történő gerjesztés csak egy kevés többletenergiát szolgáltat.

A termék lassú képződése miatt, a jel-zaj határ valóban túlságosan szigorú határ a gerjesztés rezgésmód-specifikusságának tanulmányozásához. Bár e specifikusság megjelenik az 1605; 1808 és 1849 cm^{-1}-es gerjesztésnél, a jelen eredmények következtetés levonására nem elégségesek; továbbá a rezgésmód-szelektív termékeloszlásnak csak egyetlen jól definiált jelét találtuk. A vinil-bromid/fluor rendszer azonban mégis jelentős érdeklődésre tarthat számot, mert azon viszonylag kis számú eset egyikét alkotja, amelyben bemutatható volt a többatomos molekulák bimolekuláris reakcióinak rezgési gerjesztése.

ÖSSZEFOGLALÁS

A jelen dolgozatban számos sikertelen kísérletről számolunk be, amelyek hűtött anyagokban reaktív rezgési gerjesztéssel indukált bimolekuláris addíciós reakciók létrejöttét célozták: ilyenek az 1,3-butadién reakciója Cl_2-vel, ClF-vel, Br_2-vel, I_2-vel és XeF_2-vel, vinil-klorid reakciója F_2-vel. Egyetlen rendszer — vinil-bromid és F_2 szilárd argonban — reagált a 3116; 3098; 1849; 1808 és 1605 cm^{-1}-nél végzett lézergerjesztésre, ebben megjelent reakciótermék is. A reakciótermékek azonosítása azt mutatja, hogy az F_2 kettőskötésre történő addícióját HF eliminációja követi, anélkül azonban, hogy HBr elimináció játszódna le. A relatív kvantumhatásfok a fotonenergiától monoton függést mutat, amely függés sokkal számottevőbb, mint amit a korábbi etilén-fluor reakció esetében tapasztaltunk. A C-H nyújtások rezgési gerjesztése 3116 és 3098 cm^{-1}-nél 100-szor olyan hatékony, mint az 1849 vagy 1808 cm^{-1}-nél és 1000-szer olyan hatékony, mint az 1605 cm^{-1}-nél történő gerjesztés.

SUMMARY

A number of unsuccessful attempts to induce bimolecular addition reactions with selective vibrational excitation in cryogenic solids are reported here: 1,3-butadiene with Cl_2, ClF, Br_2, I_2 and XeF_2; vinyl chloride with F_2. One system, vinyl bromide with fluorine in solid argon, did respond by showing reaction product growth upon laser excitation at 3116, 3098, 1849, 1808, and 1605 cm^{-1}. Identification of reaction products suggests F_2 addition across the double bond followd significantly by HF elimination but apparently without HBr elimination. Relative quantum yields display a monotonic dependence upon photon energy that is even more dramatic than that found earlier for the ethylene-fluorine reaction. Thus excitation of the C-H stretching modes either at 3116 or 3098 cm^{-1} is 10^2 times more effective than excitation at 1849 or 1848 cm^{-1} and 10^3 times more effective than at 1605 cm^{-1}.

IRODALOM

1. H. Frei, L. Fredin, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 74, 397 (1981). (Ezt a hivatkozást a szövegben I-gyel jelöltük.)
2. H. Frei, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 77, 226 és 1314 (1982). (Ezt a hivatkozást a szövegben II-vel jelöltük.)

3. Köszönjük Dr. G. Richmond-nak a ClF minta előállítását.

4. Köszönjük Mr. Ben Gordon-nak a gázkromatográfiás vizsgálatokat.

5. Számított kötésenergiák (additivitást feltételezve): C-C, 83; C=C, 146; C≡C, 200; C-H, 99; C-F, 116; C-Br, 68; H_2, 104; HBr, 87; HF, 135; Br-F, 57; F_2, 37 kcal/mól.

6. L. Andrews, G. L. Johnson, B. J. Kelsall, J. Chem. Phys. 76, 5767 (1982).

7. S. A. McDonald, G. L. Johnson, B. W. Keelan, L. Andrews, J. Am. Chem. Soc. 102, 2892 (1980).

8. H. J. Babrov, J. Chem. Phys. 40, 831 (1964); R. J. Lovell, W. F. Herget, J. Opt. Soc. Amer. 52, 1374 (1962).

9. N. C. Craig, J. Overend, J. Chem. Phys. 51, 1127 (1969).

10. J. R. Baucelo Matutano, Anals. Soc. espan. fis. y chim. 45A, 449 (1949); D. C. Smith, J. R. Nielsen, H. H. Claassen, J. Chem. Phys. 18, 326 (1950).

11. H. Viehe, Chemische Berichte 93, 1697 (1960).

12. H. Frei, nem közölt színkép.

13. M. Muhanatti, R. Antilla, H. Ruotsalainen, J. Mol. Spectr. 66, 87 (1977); W. J. Middleton, W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc. 81, 803 (1959).

14. A. Rogstand, S. J. Civyn, J. Mol. Structure 20, 373 (1974).

15. J. Heicklen, V. Knight, J. Phys. Chem. 69, 2484 (1965).

16. Modellfrekvenciák olefin C-F nyújtásra CH_2CHF [4]: 1145; cisz-CHFCHF 1125; transz-CHFCHF [9]: 1153; transz-CHFBRr [11]: 1117; cisz-CHFCHBr [11]: 1219, 1055 cm^{-1}.

17. Modellfrekvenciák alkil C-F nyújtásra CH_3CH_2F [18] 1048; CH_2ClCH_2F [19] 1026; CH_2BrCH_2F [19] 1026; CH_2ICH_2F [19], 1018 cm^{-1}.

18. D. C. Smith, R. A. Saunders, J. R. Nielson, E. E. Ferguson, J. Chem. Phys. 20, 847 (1952).

19. K. B. El Bermani, N. Jonathan, J. Chem. Phys. 49, 340 (1968).

20. Modellfrekvenciák alkil B-Br nyújtásra: CH_3CH_2Br: 605,8; CH_2BrCH_2F [19]: 588; CH_2BrCH_2Cl [21]: 571 (gauche), 630 cm^{-1} (transz).

21. L. R. Blaine, J. Res. NBS 67C, 207 (1963).

22. Modellfrekvenciák olefinek CH_2 csoportjai síkra merőleges deformációs (out-of-plane) rezgéseire: CH_2CF_2 [10]: 803; CH_2CHF [1]: 868; CH_2CHBr: 900 cm^{-1}.

Fordította:

Harsányi László

Kémiai Közlemények 65. kötet 1986 p. 215—232

Ca_3SiO_5 — POLIMORFIA ÉS HIDRATÁCIÓ*

MICHELINE REGOURD

(C.E.R.I.L.H. (Hidraulikus anyagok Intézete) Mikroszerkezeti Osztály, Párizs)

Érkezett: 1985. július 10.

BEVEZETÉS

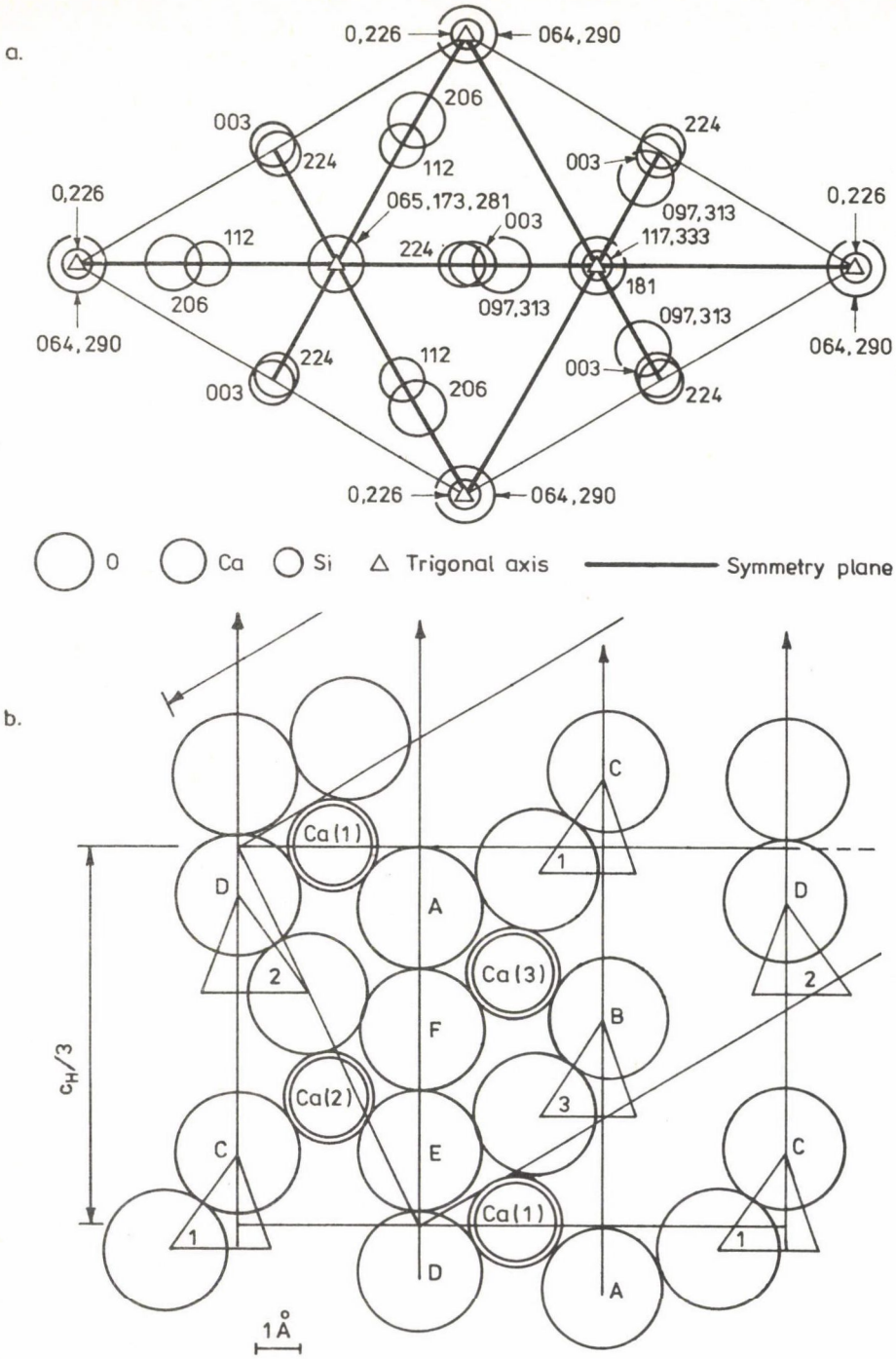
A trikalcium-szilikát a portlandcementklinker legfontosabb alkatrésze. Bonyolult szerkezetű kristályos anyag: igen apró kristályokban fordul elő, szobahőmérsékleten triklin (meglehetősen nagy elemi cellával); magasabb hőmérsékleten hat további módosulata létezik, ezek a triklin, monoklin, ill. trigonális rendszerben kristályosodnak, igen hasonló szerkezetűek. A hét módosulat közül három fordul elő ipari termékekben, ezek mind szilárd oldatok, melyben az ionok részben a Ca-ot, részben a Si-ot helyettesítik vagy üres rácspontokban foglalnak helyet.

A Ca_3SiO_5 hidraulikus kötőanyag: ha vízzel összekeverjük, kémiai reakció játszódik le, melynek terméke a C-S-H rövidítéssel jelzett kalcium-szilikát-hidrát**. A megszilárdult cement szilárdsághordozó fázisa a C-S-H. Sajnos egyelőre még nem ismerjük jól a Ca_3SiO_5 hidratációjának kezdeti szakaszát, bár a korszerű nagy felbontóképességű analitikai eljárások, mint pl. mágneses magrezonancia (NMR) [1], vagy a kémiai analitikai elektronspektroszkópia (ESCA) [2] már számos értékes adatot szolgáltatott.

Ebben a tanulmányban elsőnek a Ca_3SiO_5 kristályszerkezetével, polimorfizmusával és szilárd oldataival foglalkozunk, majd ezt követi a hidratáció kezdeti és további szakaszainak leírása, az intersticiális vizes fázis kifejlődésére vonatkozó adatok, végül röviden foglalkozunk az eddig megoldatlan kérdésekkel is.

*A Szilikátkémiai Munkabizottság 1985. április 16-i ülésén tartott előadás.

**A cementkémiai szakirodalomhoz hasonlóan e cikk a következő rövidítéseket használja: C = CaO, S = SiO_2, H = H_2O. Azaz C_3S = trikalcium-szilikát stb.



1. ábra. A trikalcium-szilikát szerkezete Jeffery [3] szerint. (a) a bázislap, (b) a hexagonális cella átló irányú metszete. Az ábra a monoklin tengelyeknek a hexagonális cellához viszonyított irányát is feltünteti

A C_3S szobahőmérsékleten a triklin rendszerben kristályosodik, a szerkezet pszeudo-trigonális (1. ábra). A szerkezet részleteit Jeffery [3] határozta meg, szerinte a = 7, c = 25 Å, a tércsoport R3m. A szerkezetben egymástól elszigetelt SiO_4 tetraéderek találhatók (IV. helyzet az ábrán). A SiO_4 tetraéderekhez oktaéderes koordinációjú kalcium-ionok csatlakoznak (VI. helyzet). Képletegységenként három oktaéderes koordinációjú lyuk is található a szerkezetben, ezek a lyukat elég nagyok ahhoz, hogy más atomokat befogadjanak (VI'. helyzet). Handke és Ptak [4] a C_3S infravörös-spektroszkópiai és ramanspektroszkópiai vizsgálat alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a triklin szerkezet réteges, a réteg belsejében a szimmetria közel áll a Jeffery által is felismert szimmetriához. Elképzelhető, hogy a szerkezet CaO-rétegekkel elválasztott Ca_2SiO_4 rétegekből áll; ez megmagyarázná a C_3S gyakran tapasztalt nem sztöchiometrikus összetételét és a C_2S + C-re történő bomlást. Golovastnikov és mtsai [5] vizsgálatai olyan szerkezetre utalnak, melyben a nem-tetraéderes oxigénionok hatos koordinációja nagyon hasonlít a CaO-ban kimutatott oktaéderes oxigénkoordinációhoz.

Ismét más vizsgálati módszer, a nagyfeloldású szilárdfázisú 29-Si magreronancia Q_0 helyzetű monoszilikát-csoportok jelenlétére utal [2]. A spektrumban hat keskeny sáv látható -69,3-tól -74,7 ppm kémiai eltolódással, ez arra utal, hogy a monomer SiO_4-egységek pozíciója nem teljesen egyforma.

Sajnos nagyon nehezen lehet kellő méretű egykristályokat előállítani a trikalcium-szilikátból. A kristálynövesztés rendszerint $CaCl_2$ olvadékban történik, az így kapott kristályok azonban nem valódi egykristályok, hanem kissé tökéletlenek, azért az oszcillációs röntgenszerkezeti felvételen a reflexiók pontokká hasadnak fel. Jost [6] Weissenberg-felvételekkel pszeudohexagonális triklin elemi szubcellát mutatott ki az alábbi paraméterekkel: $a_{tr} = b_{tr}$ = 7,1 Å és c_{tr} = 11,7 Å. A tiszta C_3S szobahőmérsékleten triklin, (T_1), a cella hat fenti szubcellát tartalmaz olyan módon, hogy $a = 3a_{tr}$-nek megfelelő szuperszerkezetet mutatott ki. A Guinier-kamrás felvételekből számított rácsparaméterek: a = 24,398, b = 14,217, c = 25,103, α = 89,91, β = 89,69, γ = 89,69 (távolságadatok Å-ben, szög-adatok szögfokban). Belov és Belova [8] triklin cellájának adatai: a = 11,67, b = 14,24, c = 13,72, α = 105,5, β = 94,12, γ = 90 (egységek mint fent).

1. táblázat

A C_3S röntgendiffrakcióval, optikai mikroszkópiával és differenciális termikus elemzéssel észlelhető fázisai

T (^oC)	Röntgen	Mikroszkóp	DTA (J/g)
1070	R	R	-
1060	M_{IIb}	M_3	-
990	M_{IIa}	M_2, M_1	0,21
980	M_{Ia}		2,1
920	T_{III}	T_3, T_2	4,2
620	T_{II}		2,5
20	T_I	T_I	-

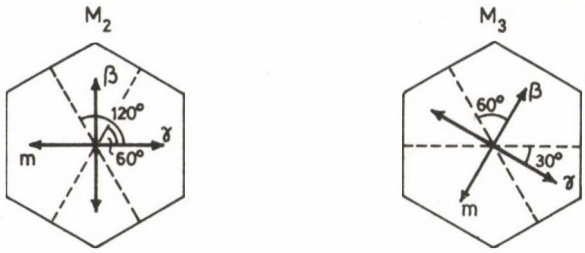
R = rombaéderes, M = monoklin, T = triklin

A trikalcium-szilikát kristályszerkezeti változásai a hőmérséklet függvényében

A C_3S szerkezeti változásai a hőmérséklet függvényében igen bonyolultak. Az azonosítást megnehezíti, hogy e módosulatok szerkezete igen hasonló és az átalakulási entalpiák igen kicsinyek. Sajnos a DTA, a magas hőmérsékletű röntgendiffrakció és az optikai mikroszkópia eredményei nem mindig vannak összhangban (1. táblázat).

Az M_3 jelű polimorf módosulatot mikroszkópia útján nemrégen mutatták ki, ez a már korábban is ismert M_1 módosulattól optikai orientáció és kettőstörés szempontjából határozottan különbözik [10] (2. ábra). E fázis stabilitási hőmérséklettartománya igen szűk (alig 10 K), ezért nem tudták korábban röntgendiffrakcióval azonosítani.

A C_3S valamennyi polimorf átalakulása diszplacív jellegű, a szerkezetek olyannyira hasonlóak, hogy az atomhelyzetek minimális elmozdulása elegendő ahhoz, hogy az új struktúra létrejöjjön, nincs tehát szükség az elsődleges koordinatív kötések megbontására. A magas hőmérsékletű módosulatok egyike sem stabilizálható gyors lehűtéssel.



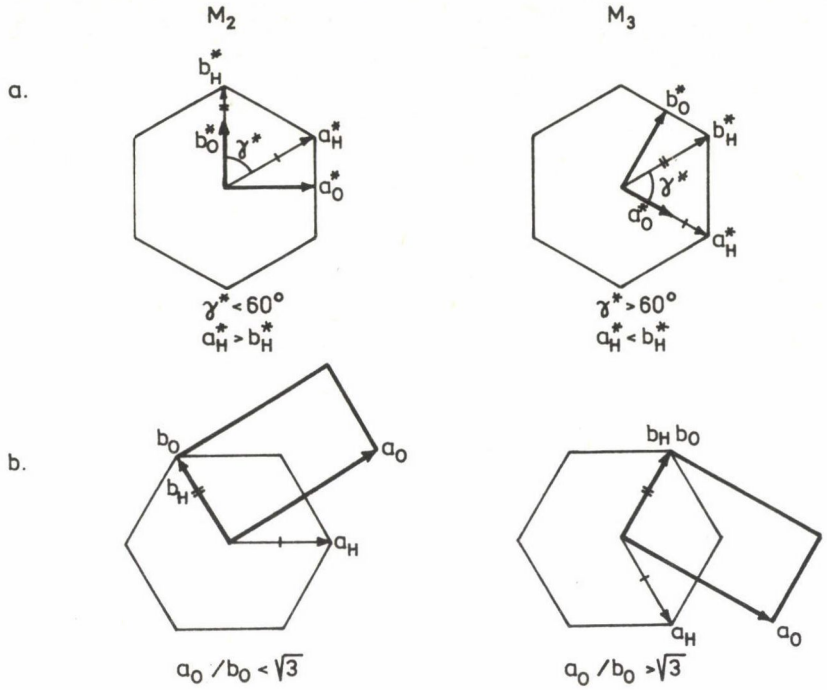
2. ábra. A trikalcium-szilikát monoklin módosulatainak optikai orientációja Maki és Chromy [10] nyomán.
A szaggatott vonalak az ikresedési síkokat jelzik

A trikalcium-szilikát kristályszerkezeti változásai idegen ionok hatására

A C_3S rácsába vitt idegen ion vagy a lyuk-helyzetet foglalja el, vagy a Ca^{2+}, vagy a Si^{4+} iont helyettesíti [11]. Ezáltal módosul a rácsenergia és más fázis válik stabilissá. Így pl. a C_3S + 0,5% ZnO rendszerben, ahol a Zn^{2+} a Ca^{2+} iont helyettesíti, szobahőmérsékleten triklin (T_1 módosulat) stabilis, a szerkezet és a további polimorf átalakulások nagyon közel esnek a tiszta trikalcium-szilikát megfelelő adataihoz, de a stabilitási hőmérséklet-intervallumok sokkal nagyobbak. Ilyen körülmények közt az új M_3 fázis már 70 °C felett kimutatható. Így lehetett megállapítani, hogy az M_3 módosulat tulajdonképpen az M_2 inverze (3. ábra). Ezt a módosulatot más szerzők M_{IIb}-nek nevezik [9].

M_2 (990 °C-on)	M_3 (1080 °C-on)
a_o = 12,333 Å	a_o = 12,372 Å
b_o = 7,137 Å	b_o = 7,123 Å
c_o = 25,442 Å	c_o = 25,440 Å
a_o/b_o = 1,728 ($\sqrt{3}$ - 0,004)	a_o/b_o = 1,737 ($\sqrt{3}$ + 0,005)

Ha a Ca^{2+}-iont Mg^{2+}-ionnal helyettesíti, akkor a T_1, T_2 és M_3 módosulatok szobahőmérsékleten stabillá válnak [11]. C_3S + 1,5% MgO-egykristályból lehetett meghatározni az M_3 módosulat pontos szerkezetét [12]. Ez megegyezik



3. ábra. A C_3S + 0,5 % ZnO kristályok polimorfiája, R e g o u r d [9] nyomán. (a) az M_2 ($\overline{M_{IIa}}$), M_3(M_{IIb}) és R módosulatok röntgendiffrakciós paraméterei, (b) a hexagonális cella bázisalap-deformációja

a J e f f e r y-féle [3] szerkezettel, melyet az 1. ábrán láttunk. A cella adatai:

a = 33,03, b = 7,05, c = 18,55 Å, β = 94,9 szögfok.
Tércsoport C_m, Z = 36.

Al, Fe, Mg, K, Na és más elemek kölcsönhatása révén a I_1, I_2, M_1 és M_3 módosulatok szobahőmérsékleten stabilizálhatók, így a szerkezet részletei és a cellaadatok közvetlen röntgendiffrakciós porfelvétellel meghatározhatók [11], (2. táblázat).

A C_3S elegykristályainak termikus stabilitása elsősorban a jelenlevő Mg-mennyiségtől függ. Így pl. az M_3 módosulat, melyet magas hőmérsékletű mikroszkópiával [10] és röntgendiffrakcióval [9] egyaránt tanulmányoztak, először M_1 módosulattá alakul kb. 700 °C-on, majd ugyanolyan módosulatváltozásokon megy át, mint a tiszta C_3S. Ezzel szemben a ZnO-dal stabilizált M_3 módo-

2. táblázat

A C_3S elegykristályok rácsparaméterei

Elegykristály	Módosulat	a (Å)	b (Å)	c (Å)	(szögfok) β	(szögfok) a/b
C_3S + 0,9% Al_2O_3 + 0,5% Fe_2O_3 + 0,2% MGO	M_1	12,241	7,086	25,066	89,91	1,727
C_3S + 0,9% Al_2O_3 + 0,5% Fe_2O_3 + 0,6% MgO	M_3	12,254	7,054	24,982	90,03	1,737

sulat a hőmérséklet emelésével sokáig nem változtatja meg a szimmetriáját, majd közvetlenül romboéderessé alakul:

C_3S + 1,5% Mgo: $M_3 \longrightarrow M_1 \rightleftharpoons M_2 \rightleftharpoons M_3 \rightleftharpoons R$

C_3S + 2,5% ZnO: $M_3 \rightleftharpoons R$

Más elemek, így pl. Cr, Sr, Cd, Cu, Mn, Ti vagy Ba a C_3S-ben rácshibákat képeznek. Így ha a Si^{4+}-iont Cr^{5+} helyettesíti, akkor a kalciumhiányos lyuk keletkezik, mely a kristályon keresztül diffundálhat [13, 14, 15]. A diszlokációkat transzmissziós elektronmikroszkópiával [16], az aktív centrumokat termolumineszcenciával [17] is kimutatták.

Trikalcium-szilikát a portlandcementklinkerben

Portlandcementben a trikalcium-szilikát elegykristályok alakjában fordul elő, ezeket alitnak nevezik. Maki és Chromy [8] optikai vizsgálataik során, melyben 30 különböző klinkert tanulmányoztak, úgy találták, hogy az alit majdnem mindig a monoklin M_1 vagy M_3 módosulatban fordul elő, és csak ritkán T. A monoklin módosulatok termikus stabilitása a klinker MgO-tartalmától függ. Újabban azonban kimutatták [12], hogy a T módosulat feltételezése hibás volt: a valóságban M_1 + M_3 zónás kristályai voltak jelen, melyek szimmetriája látszólag trigonális. Számos további, egymásnak részben ellentmondó vizsgálat létezik ezen a területen [10, 11, 12], ennek részben az is oka lehet, hogy a legtöbb modellrendszerben csak a C_3S + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO

3. táblázat

Kisebb mennyiségű elemek eloszlása kétféle klinkerben [20]

Oxid	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	SO_3
Alit M_3 (klinker 1)	0,8 ±0,1	0,6 ±0,2	0,98 ±0,07	0,20 ±0,02	0,20 ±0,02	0,12 ±0,05	< 0,02
Alit M_2 pszeudo-trigonális (klinker 2)	1,0 ±0,1	0,6 ±0,07	0,59 ±0,07	0,020 ±0,005	0,10 ±0,02	0,20 ±0,05	0,17 ±0,05

rendszert tanulmányozták, míg az ipari portlandcementklinkerben ezeken kívül számos más oxid, pl. SO_3, TiO_2, Na_2O, K_2O is jelen van. Érdekes eredmény ezen a területen, hogy az 1 MV-os elektronmikroszkópban az M_3 módosulatról készült felvételeken új szerkezet jelenik meg, melyre az $1/\overline{2}(1012)$ szuperrács-reflexiók a jellemzőek. Ez a Jeffery-féle szerkezetből a pszeudotükörsíkok mentén történő ikresedéssel magyarázható. A 3. táblázat ipari klinkerekből kipreparált alitkristályok elemi összetételét mutatja. Látható, hogy az M_2 alig kevesebb magnéziumot, de több SO_3-ot tartalmaz, mint az M_3 módosulat.

A TRIKALCIUM-SZILIKÁT HIDRATÁCIÓJA

A trikalcium-szilikát hidratációjának kutatása régi múltra tekinthet vissza. Az első, erre vonatkozó elmélet LeChatelier nevéhez fűződik [21]: szerinte a megszilárdult cementpép szilárdságát oldási-újrakristályosodási folyamat révén keletkezett kristályos fázisok alkotják. Michaelis [22] szerint a szilárdulás jellege más: topokémiai folyamat révén keletkező kolloid hidrátok okozzák a szilárdságot. Az utóbbi évtizedekben jelentős fejlődésnek lehettünk tanúi, melynek révén már meglehetősen jól ismerjük azokat a szilárdulási termékeket, melyek a cementnek a vízzel való összekeverésétől számított néhány óra után keletkeznek, de a szilárdulás kezdeti (néhány másodperccel vagy perccel a vízzel való összekeverés után) folyamatai még mindig kérdésesek [23]. Értékes új eredményeket adott e téren olyan korszerű szerkezetvizsgáló módszer alkalmazása, mint az ESCA [2] és a 29-Si NMR [1].

A hidratációs folyamat egyes lépései jól jellemezhetők a hőfejlődés segítségével (kondukciós kalorimetria). A kondukciós kaloriméterrel kapott görbe három szakaszra osztható:

1. Kezdeti, igen éles csúcs, néhány perccel a vízzel való összekeverés után,

2. ezt egy csaknem teljes nyugalmi szakasz követi, alig észlelhető hőfejlődéssel (indukciós periódus),

3. majd ezután következik a hőfejlődés fő szakasza, több órára kiterjedően. Ezalatt történik a cement kötése és megkezdődik a szilárdulás.

A kötési folyamatra, az elektronmikroszkópos vizsgálatok tanúsága szerint, a kalcium-hidroxid és egy rosszul kristályosodott szilikátfázis, a C-S-H kiválása a jellemző. A kötés megindulása előtt a C_3S morfológiája alig változik, legfeljebb csak a felülete lesz kevésbé sima, mint vízmentes állapotban volt.

Ennek ellenére azonban a kémiai folyamatok már a kötés előtti periódusban is lejátszódnak; erre az utal, hogy a C_3S szemcséket körülvevő vizes fázisban egyre több lesz a Ca^{2+}-ion, és ez az oldat hamarosan a $Ca(OH)_2$-ra nézve túltelítetté válik.

Nagy vízcement-tényező mellett végzett dinamikus elektromos vezetőképességi vizsgálatok arra utalnak, hogy a C_3S kongruens módon történő oldódását hamarosan kis Ca/Si mólarányú C-S-H kikristályosodása követi [24]. Noha maga az oldódás kongruens, de a keletkező oldat összetétele hamarosan inkongruenssé válik [23]. B a r r e t és mtsai [25] az oldódás mechanizmusára vonatkozóan az alábbi elméletet állították fel:

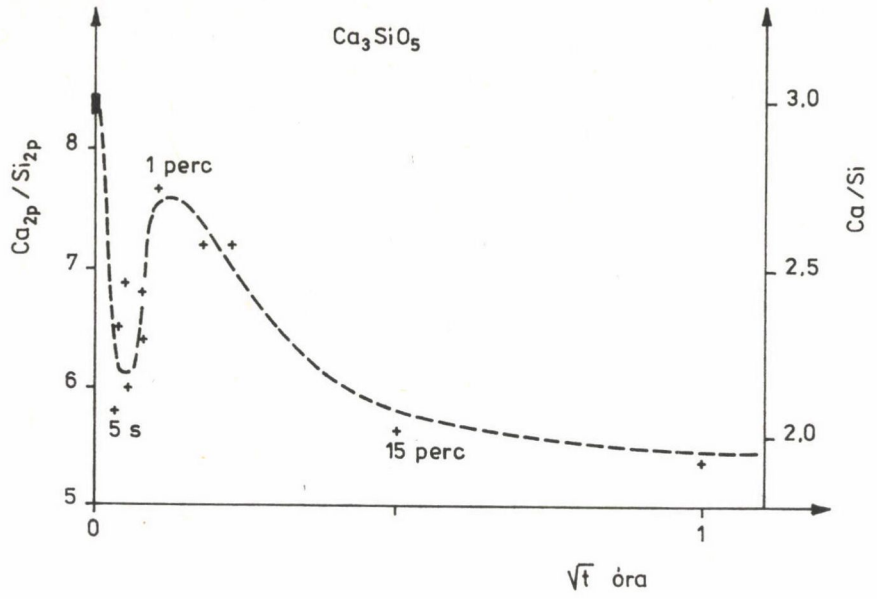
(i) felületi hidroxilezés: a vízmolekulákból eredő protonok a C_3S O^{2-} és SiO_4^{4-}-ionjait oxidálják, melynek során OH^- és $H_3SiO_4^{4-}$-ionok keletkeznek. Ekvivalens mennyiségű OH^- az oldatba jut;

(ii) a Ca^{2+}-ionok kétharmad része oldatba megy, közben a szilárd felületen vakanciák képződnek;

(iii) a korábban képződött $H_3SiO_4^{4-}$ és a maradék egyharmad Ca^{2+} is az oldatba jut.

Amikor új felület kerül érintkezésbe a vízzel, a fenti folyamatok megismétlődnek.

A C_3S felülete a hidratáció kezdeti periódusában ESCA eljárással tanulmányozható.



4. ábra. A jellegzetes Ca_{2p}/Si_{2p} ESCA-csúcsok intenzitásaránya (bal oldali tengely) és az ebből számított Ca/Si mólarány változása a trikalcium-szilikát hidratációja során

A C_3S FELÜLETÉNEK MIKROANALITIKAI TANULMÁNYOZÁSA A HIDRATÁCIÓ KEZDETI SZAKASZÁBAN

Az ESCA- vagy más néven XPS-eljárás (elektronspektroszkópia kémiai analitikai alkalmazása, ill. fotoelektron-spektroszkópia) a gerjesztés hatására a felületből kiütött elektronok E_k kinetikus energiáját méri. Az E_k összefügg a kiütött elektronoknak azzal a E_B energiájával, mellyel eredetileg a rácsban kötve voltak. Az ESCA (a továbbiakban csak ezt a nevet használjuk) tipikusan felületvizsgáló eljárás, mert a vizsgálati módszer mélysége nem haladja meg az 50--100 Å-öt. Ugyanakkor az ESCA nagy előnye, hogy ismert összetételű anyagokkal standardizálható.

A C_3S ESCA vizsgálata során általában az alábbi csúcsokat szokták vizsgálni: a $Ca_{2p}^{3/2}$ csúcsát (E_B = 346,9 eV), a Si_{2p} csúcsot (E_B = 101,2 eV) és az O_{1s} csúcsot (E_B = 530,9 eV).

A 4. ábrán az első és a második csúcs arányát a hidratációs idő függvényében tüntettük fel, a víz/szilárdanyag tényező 0,5 volt. Jól felismerhető a szilárd anyag felületének perturbált állapota a hidratáció legkorábbi sza-

4. táblázat

A C_3S ESCA csúcsainak kötésenergiája és a Si_{2p} csúcs szélessége [28]

Hidratációs idő	$(Ca^{3/2}_{2p}-Si_{2p})$eV (±0,2 eV)	$(Si_{2p}-O_{1s})$eV (±0,2 eV)	Si_{2p} csúcs szélessége (±0,1 eV)
0	247,7	429,7	2,5
5s, 10S, 15s, 30s	245,1	429,3	2,8
1 min, 3 min, 5 min, 15 min, 1h, 2h, 4h	245,1	429,1	2,4

kaszában [26]. A standardizálás eredményei alapján számított mólarány a diagram jobb oldali ordinátáján látható. Feltűnő, hogy ez az érték minden időben < 3, azaz kisebb, mint az eredeti mólarány. A kötésenergia és a Si_{2p} csúcs szélessége igen gyorsan változik (4. táblázat). Ezenkívül az O_{1s} csúcs kötésenergiájának növekedése (t = 0 esetén 532,9, t = 10 min esetén 533,5 eV) és a csúcsszélesség 2,7-ről 3,5 eV-ra való megnövekedése is jellegzetes változás.

A fenti eredmények értelmezésének kiindulási alapja, hogy a hidratáció legkorábbi szakasza az oldódás. Viták folynak arról, hogy ez az oldódás kongruens-e [25], vagy inkongruens [29]. A második szakaszt, néhány másodperccel a vízzel való érintkezés után az jellemzi (mint a 4. ábra mutatja), hogy a Ca/Si mólarány a kezdeti 3-ról kb. 2,1-re csökken. A vizsgálati pontok, az ábrából láthatóan, nagymértékben szórnak, annak jeleként, hogy kb. 1 percig nem alakul ki egyensúly, hanem folyamatos kicserélődésről van szó. A Si_{2p} és O_{1s} vonalak kiszélesedése pedig arra utal, hogy a felszínközeli rétegekben megváltozott az elektronok környezete. Az O_{1s}-hez rendelhető nagyobb kötésenergia az O-H kötések kialakulásával magyarázható [27].

Az ESCA-adatok mennyiségi értelmezése az

$$I = \int_0^\infty dI$$

formula alapján végezhető, ahol

I az ESCA-csúcs alatti terület,

dI a dx mélységű szakasz hozzájárulása a csúcsterülethez [28].

A $d\underline{I}$ a következőképpen fejezhető ki:

$$d\underline{I} = \sigma \cdot \underline{F} \cdot \underline{S} \cdot \underline{C} \cdot \exp\ (-\underline{x}/\lambda)\, d\underline{x},$$

ahol

σ a röntgennyaláb által átvilágított réteg keresztmetszete,
$\underline{F}$ a röntgenfluxus,
$\underline{C}$ a koncentráció a szilárd anyag belsejében,
λ az elektronok átlagos szabad úthossza,
$\underline{S}$ a készülékállandó.

Ha modellként azt képzeljük el, hogy két rétegből áll a szerkezet, azaz C_3S-ből és ennek hidratált változatából (ahol a Ca/Si arány 1 körüli) [30], továbbá feltételezzük, hogy a hidratált réteg vastagsága egyenletes és a Ca_{2p} és Si_{2p} elektronok átlagos szabad úthossza mindkét rétegben egyforma, akkor a fenti egyenlet integrálásával az alábbi kifejezéseket kapjuk:

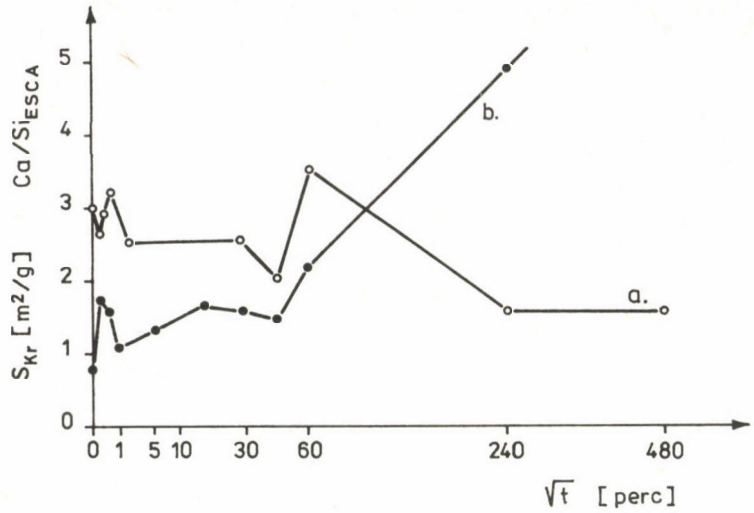
$$\underline{I}_{Ca} = \sigma_{Ca} \cdot \underline{F} \cdot \underline{S}_{Ca} \left(\int_0^{d_1} \underline{C}^1_{Ca} \cdot \exp(-\underline{x}/\lambda) d\underline{x} + \int_{d_1}^{\infty} \underline{C}^2_{Ca} \cdot \exp(-\underline{x}/\lambda) d\underline{x} \right)$$

$$\underline{I}_{Si} = \sigma_{Si} \cdot \underline{F} \cdot \underline{S}_{Si} \left(\int_0^{d_1} \underline{C}^1_{Si} \cdot \exp(-\underline{x}/\lambda) d\underline{x} + \int_{d_1}^{\infty} \underline{C}^2_{Si} \cdot \exp(-\underline{x}/\lambda) d\underline{x} \right),$$

ahol az 1 felső index a hidrátra, a 2 felső index a C_3S-re vonatkozik.

A standardanyaggal való hitelesítés alapján $I_{Ca}/\overline{I_{Si}}$ = 2,25 esetében, $\underline{t}$ = 10 s után a hidratált réteg $\underline{d}_1$ vastagsága 0,8 nm.

A görbe harmadik szakaszában az I_{Ca}/I_{Si} arány ismét nőni kezd, a maximumot kb. 1 perc hidratáció esetében éri el, mint az az 5. ábrán is látható. Ennek oka az is lehet, hogy a Si-ban gazdag felületi hidrátrétegen a Ca kemiszorbeálódik [29]. A réteg valódi Ca/Si aránya azonban bizonyosan kisebb, mint 2,7, hiszen az ilyen vékony réteg esetén a gerjesztés eléri a réteg alatti C_3S-ot is. A számítások alapján a valódi Ca/Si arány nem lehet nagyobb 2-nél, $\overline{\underline{t}}$ = 1 perc hidratációs idő után 0,8 nm rétegvastagság esetében. Ez arra utal, hogy a hidratáció első szakaszában a Ca^{2+} kizárólag az oldatfázisból kötődik meg. Ez jól megegyezik F u j i és K o n d o [31] C_3S-oldási kísérleteinek 1 perc után kapott eredményeivel. A Ca/Si = 2 érték helyessé-



5. ábra. A Ca/Si mólarány és a fajlagos felület változása a trikalcium-szilikát hidratációja során [32]

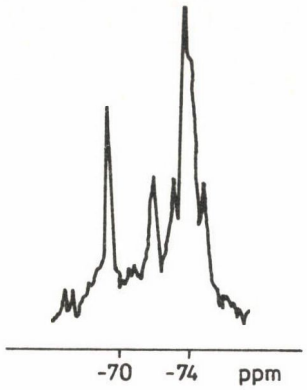
gét az is igazolja, hogy 15 percnél hosszabb hidratációs idő esetében is ugyanez az érték adódik, pedig akkor a hidrátréteg vastagsága már meghaladja a 6 nm-t.

A Ca^{2+}-ionok két helyről származhatnak: vagy az oldatból, vagy a C_3S szemcse belső részeiből, melyek a hidrát-C_3S határfelületen szaporodnak fel. A kifejlődött hidrátréteg az indukciós periódus egész tartama alatt megmarad, egészen az oldat túltelítődéséig.

Körülbelül négy óra hidratációs idő után a hidrátréteg átalakul, erre utal többek közt a Si_{2p} csúcs változása is. Mint ismeretes, az indukciós időszak vége felé megkezdődik a C-S-H és a $Ca(OH)_2$ nukleációja.

A C_3S legújabb ESCA-vizsgálata során [32] nemcsak a hidrátréteg Ca/Si arányát határozták meg a hidratációs idő függvényében, hanem egyúttal a fajlagos felületet is mérték (kriptonadszorpcióval). Érdekes fordított viszonyt tapasztaltak a két változó közt: a Ca/Si arány csökkenése a fajlagos felület növekedésével jár együtt, majd az ismételt növekedés csökkenti a fajlagos felületet. A fajlagos felület az indukciós periódus teljes tartama alatt alacsony marad.

Mindez a Ca^{2+}-ionoknak a C_3S felületközeli felhalmozódásával értelmezhető. Az indukciós periódus után, a kötés, majd a szilárdulás idején azonban már megváltozik a helyzet: ilyenkor nő a hidratált réteg Ca/Si aránya, és



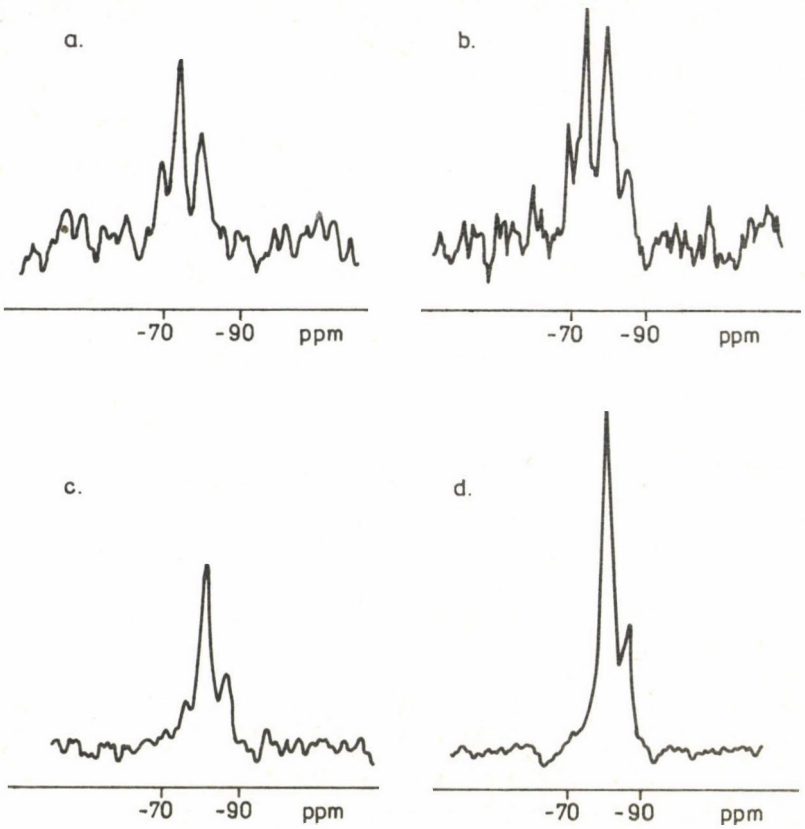
6. ábra. A vízmentes trikalcium-szilikát ^{29}Si-NMR színképe, tetrametil-szilán belső standard jelenlétében

egyidejűleg a felület is, a C-S-H kikristályosodása következtében. Érdekes új közbeeső szakasz ismerhető fel kb. 45 perc hidratáció után, nagy víz/szilárdanyag-tényező esetén: mind a Ca/Si arány, mind a felület erősen megnövekszik, feltehetően a nagyon finom eloszlású kalcium-hidroxid kiválása következtében. Ez a nagy Ca/Si arány később ismét csökken, de a felület megmarad, sőt még növekszik is. Úgy látszik, hogy az indukciós periódus jellemzője a nagy Ca/Si arányú, tömör géllel bevont C_3S szemcsék jelenléte, a periódus akkor fejeződik be, amikor a hidratált réteg kisebb Ca/Si arányú, de nagy felületű, jobban diszpergált és permeabilisebb réteggé alakul át.

SZILIKÁTANIONOK TANULMÁNYOZÁSA MÁGNESES MAGREZONANCIÁVAL

Több, egymástól független módszerrel bizonyították, hogy a SiO_4-tetraéderek a hidratáció során polimerizálódnak. Érdekesebb módszerek közé tartozik a molibdát-módszer [33], a papírkromatográfia [33] és a trimetil-szililezés [34]. A módszerek közös jellemzője, hogy az oldatot vizsgálják. Az NMR-módszer segítségével közvetlen információkat kaphatunk magára a szilárd anyagra.

Ismeretes, hogy a Si leggyakoribb izotópjának tömegszáma 28, azaz páros, ezért nem ad magrezonanciás jelet. A kb. 4 % mennyiségben jelen lévő ^{29}Si által adott rezonanciajel korszerű, nagy feloldóképességű módszerekkel jól tanulmányozható. L i p p m a a és mtsai [1] 1982-ben kimutatták, hogy a vízmentes C_3S NMR-spektruma (6. ábra) hat keskeny sávból áll, melyek -69,3-tól -74,7 ppm közben helyezkednek el (tetrametil-szilán standardot használva).



7. ábra. A trikalcium-szilikát ^{29}Si-NMR színképei a hidratáció során. (a) 6 órás hidratáció, (b) 20 órás hidratáció, (c) 8 napos hidratáció, (d) 130 napos hidratáció [1]

Ezek a sávok a SiO_4 monoszilikát csoportnak ($\underline{Q}_0$) felelnek meg. A sávok keskenysége arra utal, hogy jól kristályosodott anyagról van szó, a hat vonal a kismértékben különböző Si-atomkörnyezetnek tulajdonítható.

A hidratált C_3S NMR-spektrumaiban (7. ábra) a vonalak kiszélesednek, ez a rosszabb kristályosodottságra utal. A $\underline{Q}_0$ csoportok kémiai eltolódása és sávszélessége azonban változatlan marad. Megjelennek azonban a terminális helyzetben lévő, Si_2O_7-ionnak megfelelő $\underline{Q}_1$ csoportok. 6 órás hidratáció után ezek a sávok már jól láthatóak δ = -79,1 ppm-nél. 20 órás hidratáció esetén ismét új sáv látható, δ = -85,0 ppm helyzettel, mely a $\underline{Q}_2$ középcsoportnak felel meg. Végül 130 napos hidratáció után gyakorlatilag már csak két vonal látható, -79,1 és -85,5 ppm-nél.

A spektrumok félkvantitatív kimérése az alábbi eredményeket adja: (i) a C_3S kis mennyisége (kb. 4 %) még 130 nap hidratáció után is megmarad, (ii) kezdetben csak Q_1 csoportok (dimerek) jelennek meg, mennyiségük kb. 50 % 15 órás hidratáció után, (iii) kb. a tizenötödik órától feltűnnek a Q_2 egységek is, elsősorban a Q_1 csoportok rovására. 1 napos hidratáció után az egységek megoszlása: 42 % Q_0, 45 % Q_1 és 13 % Q_2, (iiii) 8 nap után a Q_1 csoportok mennyisége ismét megnövekszik (kb. 70 %-ra), míg a Q_2 mennyisége változatlan marad: (kb. 26 %) (a zárójelbe tett értékek 130 napos hidratációra vonatkoznak).

Mint látható, a ^{29}Si-NMR értékes módszer a trikalcium-szilikát hidratációjának tanulmányozásához, ez is egyértelműen igazolja a molibdátmódszerrel, kromatográfiával és trimetil-szililezéssel elért, és a C_3S-hidratáció oligomerizációs jellegére vonatkozó eredmények helyességét. Érdekes volna megismerni a több évtizedes hidratáció során kifejlődő termékeket is: a trimetil-szililezési eredmények arra utalnak, hogy még ilyen idős korban is sok dimer van jelen (kb. 40 %), de mellettük pentamer (Si_5O_{16}), sőt oktamer (Si_8O_{25}) szilikátanionok is előfordulnak.

KÖVETKEZTETÉSEK

Az utóbbi évtizedekben számos új adatot publikáltak a trikalcium-szilikát és elegykristályainak polimorfizmusára vonatkozóan. Ezek az újabb tanulmányok is alátámasztották, hogy igen bonyolult szerkezetű anyaggal állunk szemben, ahol a triklin, monoklin és trigonális módosulatok szerkezete igen közel áll egymáshoz. Még a jelenleg ismert szerkezet sem eléggé részletes ahhoz, hogy megmagyarázza a ^{29}Si-NMR spektrumok finomszerkezetét.

A trikalcium-szilikát hidratációjának tanulmányozására a közelmúltban új RILEM-bizottság (68-MMH) alakult meg, mely a hidratáció matematikai modelljeinek kifejlesztésével foglalkozik [23]. Ez a bizottság áttekintette az oldatok összetételére, a hidráttermékek természetére és morfológiájára vonatkozó adatokon kívül mindazokat a tényezőket és elméleteket, melyek az indukciós periódusra vonatkoznak. Az indukciós periódus kialakulására és befejeződésére számos elképzelés látott napvilágot, pl. a kalcium-hidroxid vagy a C-S-H késleltetett kristályosodása permeabilitást gátló réteggel vagy anélkül, a gátlóréteg felszakadása az ozmózisnyomás hatására stb. A cikkben leírt ESCA-vizsgálatok arra utalnak, hogy a C-S-H Ca/Si aránya kezdetben kicsi, és a felülete nagy, később azonban ez éppen fordított irányban változik. Végül az indukciós periódus végén ez utóbbi, igen tömör C-S-H kevésbé tömörré, permeabilisabbá válik. A C-S-H rétegek vastagsága és mikroszerkezete még mindig kérdéses és további kutatást igényel.

ÖSSZEFOGLALÁS

Szerző a Ca_3SiO_5 kristályszerkezetével, polimorfizmusára és szilárd oldataira vonatkozó ismereteket foglalja össze, majd részletesen ismerteti a korszerű analitikai módszerekkel (ESCA, ^{29}Si-NMR) nyert adatok alapján levonható következtetéseket a hidratáció különböző szakaszaira.

SUMMARY

The data relating to the crystal structure, polymorphism and solid solutions of Ca_3SiO_5 are reviewed. The conclusions drawn on the various stages of hydration obtained by modern analytical techniques (ESCA, ^{29}Si-NMR) are discussed in detail.

IRODALOM

1. E. Lippmaa, M. Magi, M. Tarmak, W. Wieker, A. R. Grimmer: Cem. Concr. Res. 12, 597 (1982).
2. M. Regourd: Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 310, 85 (1983).
3. J. W. Jeffery: Acta Cryst. 5, 26 (1952).
4. M. Handke, M. Ptak: Ann. Chim. Fr. 4, 145 (1979).
5. I. I. Golovastnikov, R. G. Matseeva, N. W. Belov: Kristallografia 20, 721 (1975).
6. K. Jost: XI. Siliconf Budapest. 331 (1973).
7. A. Guinier, M. Regourd: Vth Int. Symp. on the Chemistry of Cements. Tokyo. 1. (1969).
8. H. B. Belov, E. H. Belova: VIth Int. Symp. on the Chemistry of Cements. Moscow. 1. 12. (1976).
9. M. Regourd: Structure and Performance of Cements, Chapter 3, P. Barnes Ed. Applied Science Publishers LTD, 109—138, 1984.
10. I. Maki, S. Chromy: Cem. Concr. Res, 8, 407. (1978).
11. T. Hahn, W. Eysel, E. Woermann: Vth Int. Symp. on the Chemistry of Cements. Tokyo. 1, 61. (1969).
12. I. Maki, K. Kato: Cem. Concr. Res. 12, 93 (1982).
13. V. Johansen: Cem. Concr. Res. 2, 33 (1972).
14. A. I. Boikova: Vth Int. Symp. on the Chemistry of Cements, Tokyo, 1, 234 (1969).
15. T. Sakurai, T. Sato, A. Yoshinaga: Ibid. 262.
16. N. A. Toropov, M. G. Degen, A. I. Boikova: Silikattechnik 22, 400. (1971).

17. P. Fierens, J. P. Verhaegen: J. Amer. Ceram. Soc, 55, 309 (1972).

18. I. Maki, S. Chromy: Il Cemento, 3, 247 (1978).

19. K. E. Hudson, G. W. Groves: Cem. Concr. Res. 12, 61 (1982).

20. M. Regourd, A. Guinier: VIth Int. Symp. on the Chemistry of Cements. Moscow 1, 25 (1976).

21. H. Le Chatelier: Thése Université Paris (1887).

22. W. Michaelis: Rev. Mater. Constr. 52, 175, 53, 198 (1909).

23. Rilem Committee 68 -- MMH Report -- Matériaux et Constructions, 17, 457 (1984).

24. C. Vernet, E. Demoulian, P. Gourdin, F. Hawthorn: VIIth Int. Symp. on the Chemistry of Cements -- Paris, 2, 267 (1980).

25. P. Barret, D. Ménétrier, D. Bertrandie: Cem. Concr. Res. 13, 728 (1983).

26. J. H. Thomassin, M. Regourd, P. Baillif, J. C. Touray: C. R. Acad. Sc. Paris, Ser C. 288, 93. (1979).

27. D. Ménétrier, I. Jawed, T. S. Sun, J. Skalny: Cem. Conor. Res. 9, 473 (1979).

28. M. Regourd, J. H. Thomassin, P. Bailly, J. C. Touray: Cem. Concr. Res. 10, 223 (1980).

29. J. P. Skalny, J. F. Young: VIIth Int. Symp. on the Chemistry of Cements, Paris, 2, 1. 1980.

30. L. S. Dent-Glasser, E. E. Lachowski, K. Mohan, H. F. W. Taylor, Cem. Concr. Res. 8, 733 (1978).

31. K. Fujii, W. Kondo: J. Ceram. Ass. Japan 83, 214 (1975).

32. C. Stadelmann, R. Trettin, W. Wieker, M. Ramm: Cem. Concr. Res. 15, 145 (1985).

33. W. Wieker: VIth Int. Symp. Chemistry of Cements -- Moscow -- 2, 165 (1976).

34. F. D. Tamas, A. K. Sarkar, D. M. Roy: Hydraulic Cement pastes: their structure and their properties. Cement and Concrete Association. Ed. 55 (1976).

35. K. Mohan, H. F. W. Taylor: Cem. Concr. Res. 12, 25 (1981).

36. J. Hirljac, Z. Q. Wu, J. F. Young: Cem. Concr. Res. 13, 877 (1983).

Fordította:

Tamás Ferenc

Kémiai Közlemények 65. kötet 1986 p. 233—249

SZILIKÁTOK SZERKEZETE OLDATBAN ÉS SZILÁRD ÁLLAPOTBAN*

WOLFGANG WIEKER

(NDK Tudományos Akadémiája Szervetlen Kémiai Intézete,
Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5, DDR)

Érkezett: 1985. július 10.

A SZILIKÁTSZERKEZETEK KRISTÁLYKÉMIAI ALAPJAI

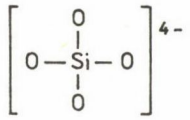
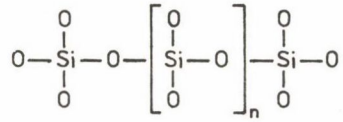
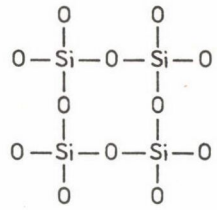
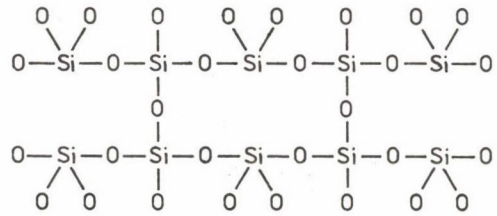
A szilikátok szerkezetének felderítésére Bragg [1] végezte az első vizsgálatokat. Már ez a kutatás bebizonyította, hogy a szilikátokban a szilíciumatomot mindig négy oxigénatom veszi körül oly módon, hogy az oxigénatomok a térben tetraédert alkotnak. A SiO_4-tetraéderek, közös oxigénionokon keresztül polimereket alkothatnak. Bragg [1], majd később Belov [2] nagyon sok szilikát szerkezetét vizsgálták meg. Munkájuk során az 1. ábrán összefoglalt szilikátanion-típusokat írták le.

A legegyszerűbb egység a monoszilikát, melyben a SiO_4-tetraéderek egymástól elszigetelt, monomernek tekinthető csoportokat alkotnak. Ezt követik a poliszilikátok, melyben a SiO_4-csoportok, közös oxigénionokon keresztül további egységekkel létesítenek összeköttetést. A kondenzációs fok 2-től végtelenig terjedhet. A legegyszerűbb poliszilikát a diszilikát, ahol 2 SiO_4-tetraéder kapcsolódik össze $Si_2O_7^{6-}$ csoporttá. Hosszabb, sőt végtelen hosszú láncok is kialakulhatnak.

A SiO_4-csoportok kondenzációja azonban nemcsak lineáris, hanem gyűrűs is lehet: így jönnek létre az úgynevezett cikloszilikátok, ilyen pl. a wollastonit magas hőmérsékletű módosulata. Az 1. ábrán a ciklotetraszilikát szerkezete látható, a természetben azonban számos további cikloszilikát található, melyben a gyűrű egységeinek száma 3 és 8 közt lehet.

A lineáris poliszilikátok láncai Si-O-Si kötéseken keresztül kettős vagy többszörös láncot is alkothatnak, ilyen pl. a xonotlitban található kettőslánc. Ennek szerkezete is látható az 1. ábrán.

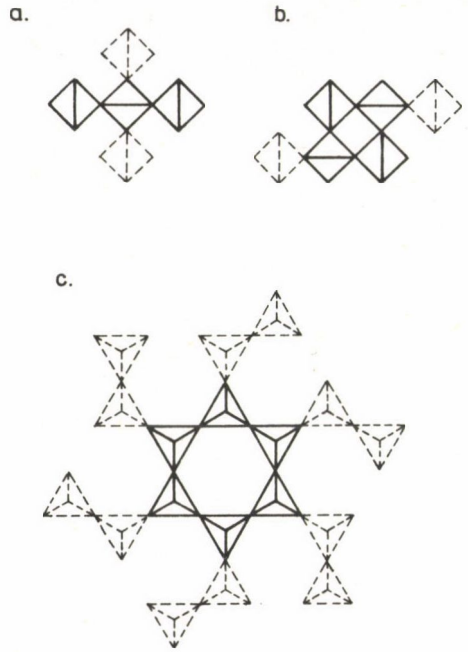
*Elhangzott a Szilikátkémiai Munkabizottság ülésén, Visegrád, 1985. április 16-án.

Anion-típus	Az anionszerkezet vázlata
Monoszilikát	
Poliszilikát n=0 -tól ∞ -ig	
Gyűrűs szilikát n = 3-tól 8-ig	
Kettőslánc szilikát	
Rétegszilikát	$(H_2Si_2O_5)_x$
Állványszilikát	$(SiO_2)_x$

1. ábra. Különböző szilikátanion-típusok

További kondenzációt jelent a rétegek létrejötte: ha nem csak néhány, hanem igen sok, elméletileg végtelen számú lánc kapcsolódik össze. Ezek az úgynevezett filloszilikátok. Ilyen pl. a fillokovasav, $H_2Si_2O_5$. Végül, ha több réteg egymással kapcsolódik Si-O-Si kötések segítségével, akkor térbeli állványok, úgynevezett tektoszilikátok jönnek létre, ilyenek vannak a kvarcban és a földpátokban.

Az 1. ábrán a korábban, kb. 1960-ig felismert szilikátanion-típusok láthatók. A röntgenszerkezeti kutatás drámai fejlődése újabb szilikátszerkezetek meghatározását tette lehetővé. Ezek közül arra a típusra kívánom felhívni a figyelmet, melyet rendszerint elágazó láncú szilikátnak neveznek, ilyenek láthatók a 2. ábrán. Ezek közös jellemzője a központi SiO_4-tetraéder, melyhez Si-O-Si kötéseken keresztül különböző számú további SiO_4-tetraéder

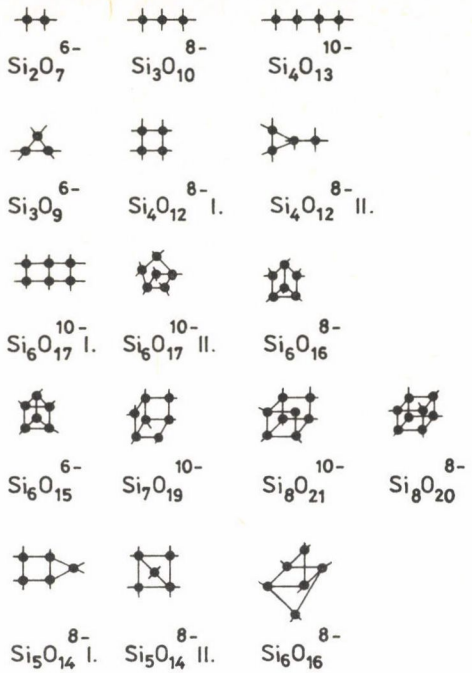


2. ábra. Elágazó láncú szilikátanion-típusok.
a zunyit, b ekerit, c tienshanit

csatlakozik. Az (a) részábrán a zunyit nevű ásvány szerkezete látható: itt a központi tetraédert négy további SiO_4-tetraéder veszi körül. A (b) részábra az ekerit, a (c) részábra a tienshanit felépítését mutatja. Az utóbbiban a központi hexaszilikát-gyűrűhöz hat további dimer egység kondenzálódott, úgyhogy az anion 18 SiO_4-tetraéderből áll. Ezek ritkán ugyan, de előfordulnak a természetben, azaz stabilis szerkezetek.

A vizes szilikátoldatok vizsgálta számos, korábban nem ismert elágazó szerkezet felfedezéséhez vezetett. A 3. ábrán néhány régebben megismert és néhány új szilikátanion-szerkezet vázlatát mutatjuk be. Látható, hogy igen változatos szerkezeteket sikerült kimutatni, és várható, hogy a közeljövő kutatásai során további szerkezetek leírására is sor fog kerülni.

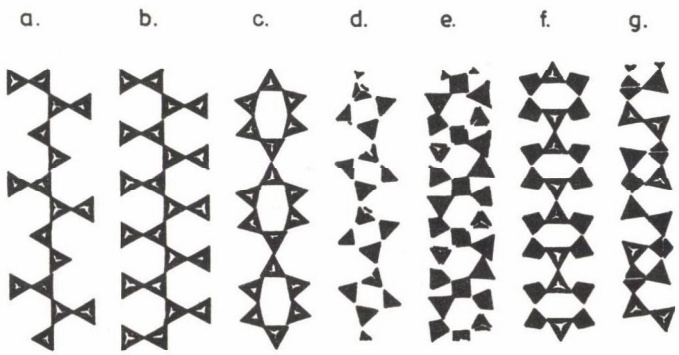
Elágazó szerkezetek azonban nemcsak viszonylag kis egységeket alkotnak, hanem számos ilyen típusú nagymolekulás szerkezet is létezik. A 4. ábrán pl. egész sorozatot mutatunk be, melyek úgy jönnek létre, hogy egy szilikátlánchoz további SiO_4-egységek kondenzálódnak (a és b részábra). Ezekre a szerkezetekre az jellemző, hogy mintegy dimeregységek kondenzálódtak lánccá. De nem ez az egyedüli lehetőség: a c - g részábrák azt mutatják, hogy egybekon-



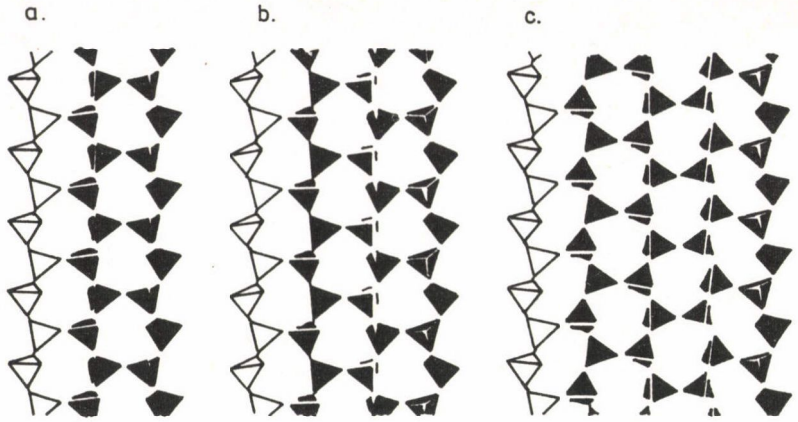
3. ábra. A monokovasav (H_4SiO_4) kondenzációja során képződő szilikátanionok

denzálódott gyűrűk is elágazó szerkezeteket alkothatnak. Különösen érdekes a 4g részábrán bemutatott szerkezet: itt a tetraszilikát-egységek kondenzálódtak hosszú lánccá, dimer egységeken keresztül.

További csoportként írható le a többszörös láncszilikátok csoportja. Érdekes ezek közül a L i e b a u [3] által vizsgált sokféle bárium-szilikát. Az



4. ábra. Elágazó szilikátanionok a láncszerkezetek körében

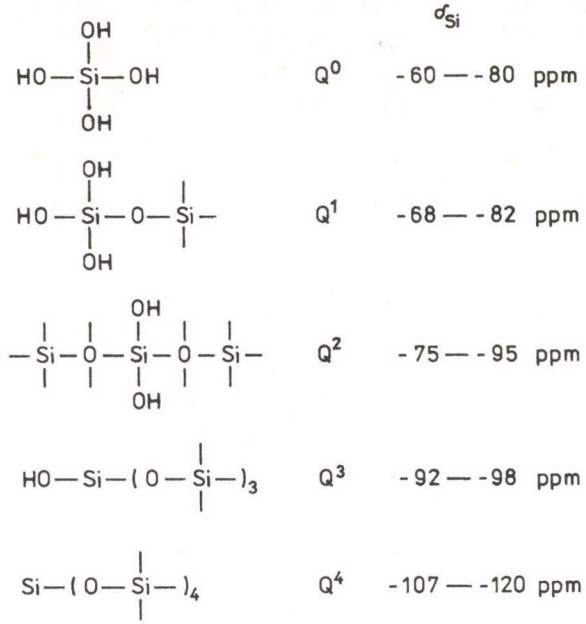


5. ábra. Hármas (a), négyes (b) és ötös (c) láncszilikátok

5. ábrán ezek közül a hármas-, négyes és ötöslánc látható, igazolva azt, hogy az 1. ábrán feltüntetett szerkezeteken túl számos további, stabilis (részben természetes ásványokban előforduló, részben mesterségesen előállított) szilikátszerkezet létezik.

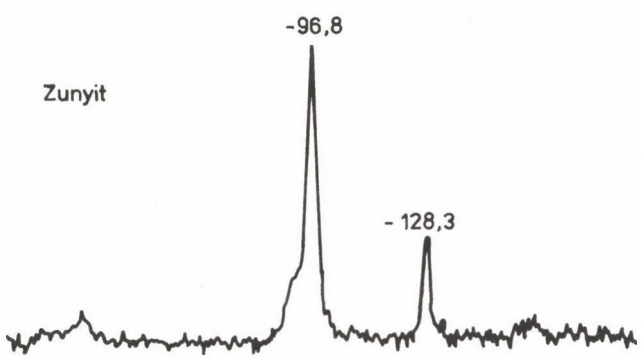
ÚJ MÓDSZEREK SZILIKÁTSZERKEZETEK VIZSGÁLATÁRA

A szilikátszerkezetek vizsgálatát nagyon nehezíti, hogy igen gyakoriak a hibás szerkezetű, nemegyszer teljesen amorf anyagok, melyek röntgendiffrakciós módszerrel nem tanulmányozhatók. Természetesen ugyanez vonatkozik az oldatokban előforduló szilikátanion-szerkezetek vizsgálatára is. Szükségessé vált ezért olyan módszerek kifejlesztése, melyek rosszul kristályosodott vagy amorf anyag vizsgálatára is alkalmasak. A hatvanas években az NDK Tudományos Akadémiája Szervetlen Kémiai Kutatóintézetében dolgozták ki ezeket az eljárásokat: a papírkromatográfiát, a molibdátmódszert, továbbá -- az Észt Tudományos Akadémia tallinni Biológiai és Fizikai-Kémiai Intézetével és az NDK Tudományos Akadémiája Fizikai-Kémiai Intézetével együttműködve — a ^{29}Si magrezonanciás módszert ([4] alatt csak néhány hivatkozást adunk meg, a publikált tanulmányok száma sokkal nagyobb). A magrezonanciás módszer lényege: a ^{29}Si magrezonanciás spektrumában a kémiai eltolódás attól függ, hogy egy SiO_4-tetraéderből hány Si-O-Si kötés indul ki. A kémiai eltolódás alapján a különböző módon kötött SiO_4-tetraéderek mennyiségére lehet következtetni. A tartományokat a 6. ábra mutatja. Monomer szilikátok esetében az eltolódási

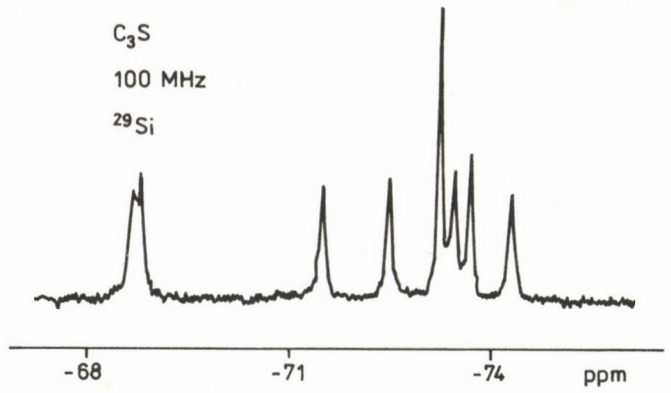


6. ábra. Különböző módon kötött SiO_4-tetraéderek kémiai eltolódása (δ) a ^{29}Si-magrezonanciás vizsgálatnál

tartomány -60 és -80 ppm közt lehet. Ezeket a monomer elemeket a továbbiakban $\underline{Q}^0$-val jelöljük. Ha egy ilyen monomer egységhez egy további SiO_4-tetraéder csatlakozik Si-O-Si kötéssel, akkor jön létre a $\underline{Q}^1$-csoport, az ehhez tartozó kémiai eltolódás tartománya -68 és -82 közt lehet. Hasonlóképpen ke-



7. ábra. A zunyit nagyfeloldású ^{29}Si-magrezonanciás spektruma

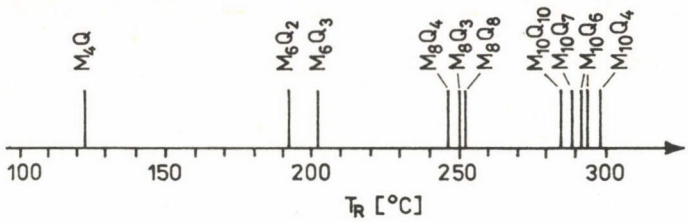


8. ábra. A trikalcium-szilikát nagyfeloldású ^{29}Si-magrezonanciás spektruma

letkeznek a $\underline{Q}^2$, $\underline{Q}^3$, ill. $\underline{Q}^4$-csoportok. A ^{29}Si-magrezonancia mind oldatok, mind szilárd testek vizsgálatára alkalmas.

A magrezonanciás módszer teljesítőképességét egy példán mutatjuk be. A 7. ábrán a zunyit rezonanciaspektruma látható (az ásvány szerkezetét korábban, a 2/a ábrán mutattuk be). Jól megfigyelhető a spektrum két, egymástól jól elkülönülő csúcsa -128, ill. -96 ppm értéknél. Az elsőt a központi SiO_4-tetraéder okozza, a másodikat az ehhez kondenzálódó négy további SiO_4-tetraéder. A csúcsok intenzitásaránya megközelítőleg 1 : 4, azaz megfelel fenti anionban lévő arányoknak.

A módszer továbbfejlesztése lehetővé tette a nagyobb térerősség alkalmazását, ezzel a nagyobb feloldóképességet. A 8. ábra a trikalcium-szilikát (ez a portlandcementklinker legfontosabb ásványa) ^{29}Si-magrezonancia-spektrumát mutatja be [5]). Ez nyolc jól elkülönülő csúcsot mutat. Első pillanatban ez meglepő, hiszen ismeretes, hogy a trikalcium-szilikát monomer szerkezetű, azaz csak egyetlen, -60 és -80 ppm közti csúcs volna várható. A gondos szerkezetvizsgálat [6] azonban bebizonyította, hogy a monomer szerkezet ellenére az elemi cellában nyolc különböző elhelyezkedésű SiO_4-tetraéder található. A magrezonanciás módszer a jövőben igen hasznosnak fog bizonyulni a szilikátok és aluminoszilikátok szerkezetvizsgálatában, de csak elővizsgálatként, mert csak arra ad felvilágosítást, hogy milyen csoportok vannak jelen, de arra már nem, hogy ezek a csoportok hogyan helyezkednek el. Nem dönthető el, hogy a jelen lévő csoportok egyetlen molekulában egyesülnek-e, vagy csak keverékről van-e szó. Ennek tanulmányozására más módszereket kell alkalmazni.



9. ábra. Különböző trimetil-szilil-szilikát észterek retenciós hőmérséklete. Az M a trimetil-szilil csoportot jelenti

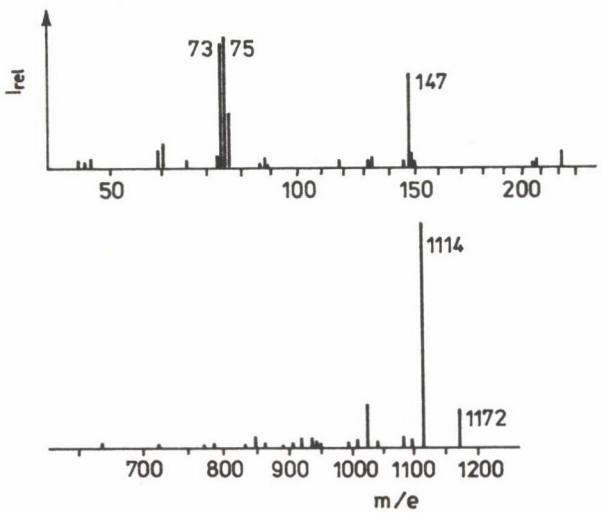
Ilyen módszer a szililezés [7], melynek lényege, hogy a vizsgálandó szilikátot híg savban trimetil-szilanol vagy trimetil-klór-szilán jelenlétében oldjuk. Ilyenkor a megfelelő kovasav trimetil-szilil észtere keletkezik, az eredeti anionszerkezet megőrzésével, az alábbi séma szerint:

$$\equiv SiOH + (CH_3)_3SiCl \longrightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3 + HCl$$

vagy

$$\equiv SiOH + (CH_3)_3SiOH \longrightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3 + H_2O.$$

A keletkező kovasavészterek illékonyak, de mind hidrolitikai, mind pedig termikus szempontból stabilisak, ezért gázkromatográfiás úton elválaszthatók



10. ábra. A dupla-négyes gyűrűs szilikát trimetil-szilil észterének tömegspektruma

és jellemezhetők. A 9. ábrán a különböző kovasav-észterek retenciós hőmérsékletét mutatjuk be [8]. Feltűnő, hogy a retenciós hőmérsékletek a trimetil-szilil csoportok száma szerint rendeződnek, nem pedig, mint első gondolatra várni lehetne, a moláris tömegek szerint. Az ábrán szembetűnő a négy-, hat-, hét- és tíz-trimetil-szilil csoportot tartalmazó anionok hasonlósága. Ez a jelenség nagyon megkönnyíti az ismeretlen szilikátanionok azonosítását.

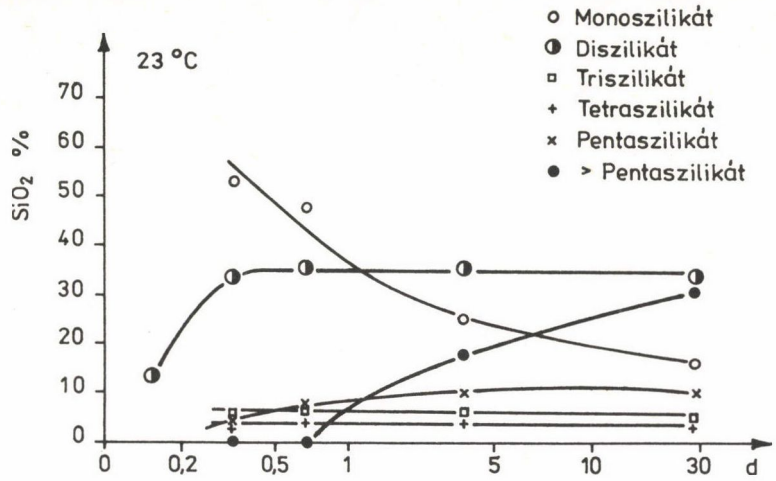
A szililészterek további jellemzésére jól használható a tömegspektrometria. Intenzív csúcs található olyan moláris tömegek esetében, melyek az észterből egy metilgyök leszakadásával (azaz az eredetinél 15-tel kisebb moláris tömeggel) keletkeznek. A 10. ábra erre mutat példát. Itt a dupla-négyes gyűrűt tartalmazó szilikátanion trimetil-szilil észterének tömegspektrogramja látható. Feltűnő az 1114 tömegegységnél fellépő erős csúcs, ebből arra lehet következtetni, hogy az eredeti észter moláris tömege 1114 + 15 = 1129 volt. Ez pontosan megfelel a dupla-négyes gyűrűs szilikátanion trimetil-szilil észterének.

Látható, hogy napjainkban már számos módszer áll rendelkezésre, melyek segítségével a szilikátokban jelen lévő anionok típusára lehet következtetni. A továbbiakban néhány ezzel kapcsolatos eredményt ismertetünk.

A SZILIKÁTSZERKEZET-VIZSGÁLAT ÚJ EREDMÉNYEI

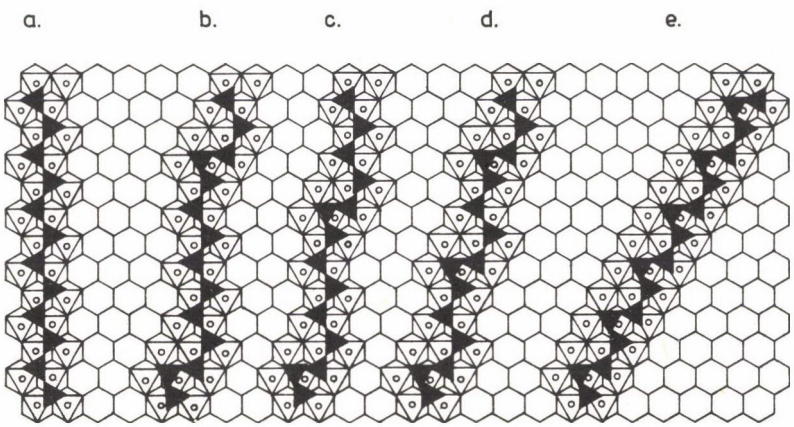
A molibdátmódszer alkalmazása már régebben megmutatta, hogy a trikalcium-szilikát, ill. a főleg trikalcium-szilikátot tartalmazó portlandcement hidratációja során a kiindulási monomer fokozatosan polimerizálódik. Ez a módszer azonban nem alkalmas arra, hogy a polimerek szerkezetére felvilágosítást adjon. Intézetünkben ezért megkíséreltük a hidratációs termékek szerkezetét a trimetil-szililezés segítségével felderíteni. Az eredményt a 11. ábrán mutatjuk be [10].

Jól látható, hogy a kiindulási anyagban csak monomerek vannak jelen, de ezek mennyisége már 30 nap után jelentősen csökken. A dimer mennyisége ezzel szemben először gyorsan, majd később lassan növekszik, végül csaknem állandósul. A magasabb kondenzációs termékek (a tri-, tetra- és pentaszilikát) mennyisége kicsi marad, de még magasabb kondenzációfokú termékek mennyisége meglehetősen gyorsan nő. Érdekes azonban, hogy gyakorlatilag **kizárólag** láncszerű polimerek keletkeznek, ellentétben a monokovasav vizes közegben lezajló kondenzációjával, ahol a termékek legnagyobb része gyűrűs polimer. Ennek valószínű oka, hogy a trikalcium-szilikát, ill. portlandcement hidratációja

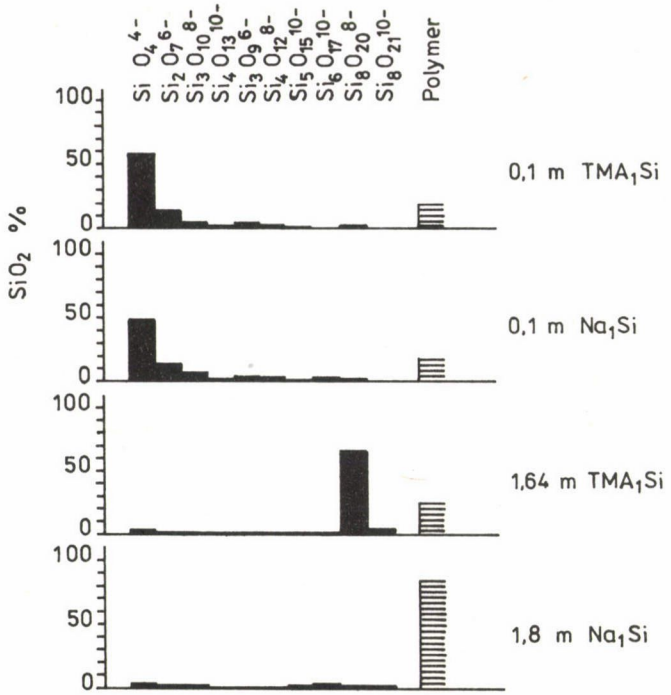


11. ábra. A trikalcium-szilikát hidratációja során keletkező termékek anionjai az első harminc nap során

során jelentős mennyiségben keletkezik kalcium-hidroxid, mely mátrix-hatás révén elősegíti a katéna- és akadályozza a gyűrűs polimerizációt: már B e l o v [2] megmutatta, hogy a láncszilikátok szerkezetében az oxigén-oxigén távolság igen jól megegyezik a kalcium-hidroxid oxigén-poliéderjeiben található oxigén-oxigén távolságokkal. Ezt a feltűnő egyezést demonstrálja a 12. ábra, melyen egymás fölé rajzoltuk a különböző poliszilikát-típusok és a kalcium-oxigén poliéderek egy-egy rétegét. Igen fontos ez a tény a szilikátos



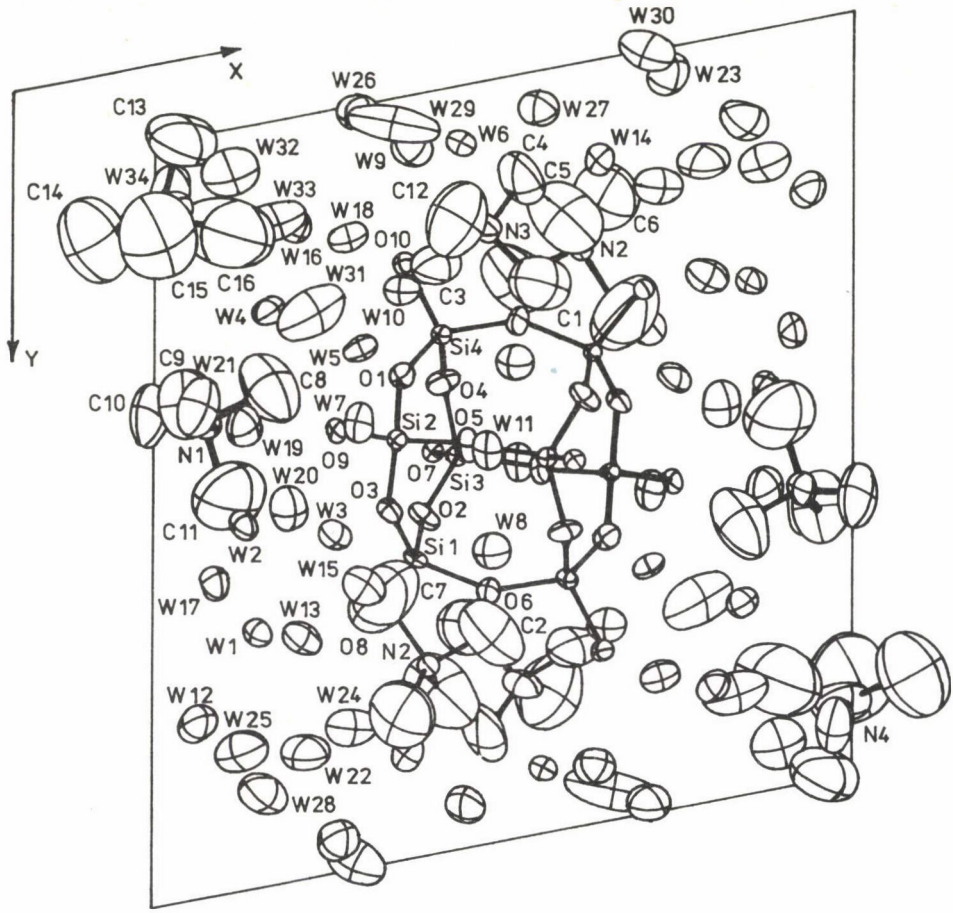
12. ábra. A különböző poliszilikát-típusok és a kalcium-oxigén poliéderréteg összhangja



13. ábra. Híg (0,1 mólos) és tömény (1,64, ill. 1,8 mólos) tetrametil-ammónium- és nátriumszilikát-oldatok molekuláris összetétele

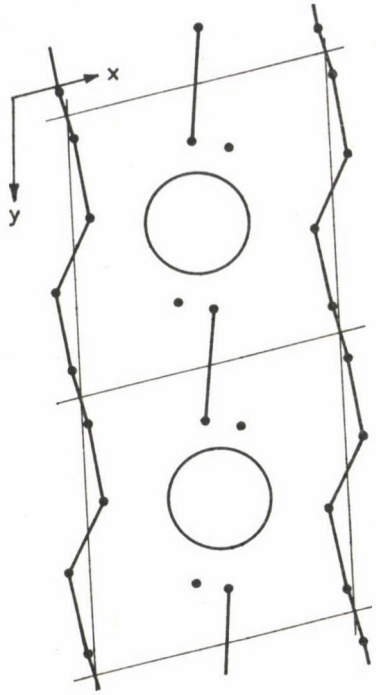
kötőanyagok szilárdságának megértésében: gyűrűs szerkezetek esetében ugyanis a szilárdság jóval kisebb volna.

Az előbbi példából is jól látható, hogy a kation-oxigén poliéderek elrendezése befolyásolja a keletkező szilikátanionok szerkezetét. Felmerül a kérdés, hogy vajon az oldatokban jelen lévő kationok ugyanilyen irányító hatást fejtenek-e ki? A 13. ábrán különböző koncentrációjú nátrium- és tetrametil-ammónium-szilikátok anioneloszlását tüntettük fel. Jól látható, hogy híg, 0,1 mólos oldatban mind a nátrium-, mind a tetrametil-ammónium-szilikát anioneloszlása hasonló: javarészt mono-, di- és triszilikátból, továbbá nagymolekulájú polimerből áll. Koncentrált oldatok esetében azonban már jelentős a különbség: a nátrium-szilikát oldatban csaknem kizárólag a nagymolekulájú polimer található, míg a tetrametil-ammónium-szilikát esetében a polimer javarészt Si_8O_{20}-iont tartalmaz. Ez a korábban már említett duplanégyes gyűrű, melyben két ciklotetra-szilikát gyűrű kapcsolódik össze közös oxigénionokon keresztül. Úgy látszik, hogy híg oldatokban még nem nyilvánul meg az irányító hatás, de koncentráltabb oldatokban ez már igen határozott.



14. ábra. A tetrametil-ammónium-oktaszilikát szerkezete

E kérdés tisztázása érdekében S z m o l i nnal együtt részletesen tanulmányoztuk a $[(CH_3)_4N]_8(Si_8O_{20}).64H_2O$ összetételű kristályos tetrametil-ammónium-oktaszilikát szerkezetét (14. ábra). Jól látható a dupla-négyes gyűrű. A gondosabb megfigyelés arra utal, hogy a szerkezetben a tetrametil-csoportok közt igen rövid nitrogén-nitrogén távolságok fordulnak elő, mely jelentős mértékű kölcsönhatásra enged következtetni. A 15. ábrán külön kirajzoltuk, hogy a szerkezetet sávszerű elrendezésben nitrogén-nitrogén hidak szelik át, ezek közt pedig rendre négy tetrametil-ammónium-csoport alkotta "szigetek" keletkeznek, melybe a (körrel jelölt) dupla-négyes gyűrűs szilikátanion éppen belefér. E szilikátanionokat egymástól meglehetősen nagy távolság választja el, mely a további kondenzációt akadályozza. Ebben az esetben



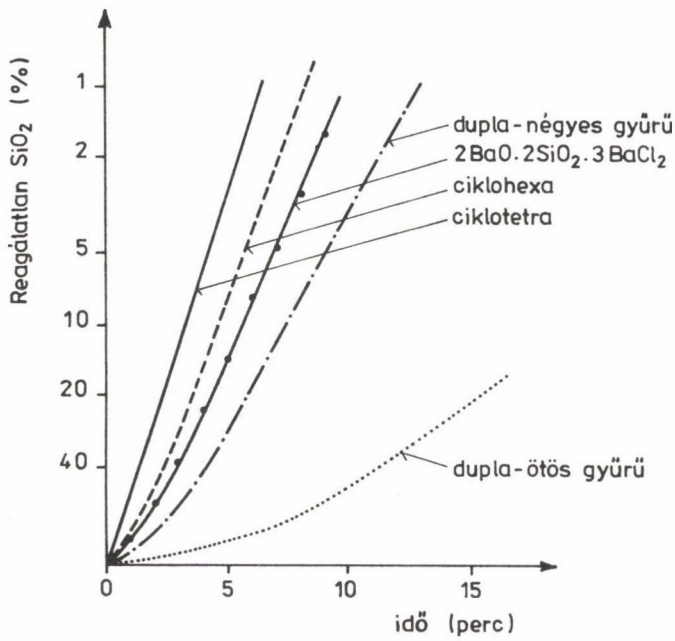
15. ábra. A tetrametil-ammónium-csoportok által rendezett tetrametil-ammónium-szilikát-szerkezet

tehát a tetrametil-ammónium-kationok által eleve elrendezett térbeli szerkezet az a mátrix, melybe a szilikátanionok beleépülnek. Az a tény, hogy koncentrált oldatból elsősorban ez az oktamer, nem pedig polimer keletkezik, arra enged következtetni, hogy a kristályban található szerkezet prekurzorai már az oldatban is jelen vannak. Ugyanezt K a b i s c h [13] magrezonanciás mérésekkel is bizonyította. A tetraetil-ammónium-szilikát oldatok vizsgálata is hasonló eredményekhez vezetett. Eddigi tapasztalatink alapján megállapítható, hogy mindazokban az esetekben, ahol már az oldatban határozott a kation-oxigén poliéderek elrendeződése, a szilikátanionok szerkezete is határozott lesz: nem keverék, hanem túlnyomórészt a poliéderhez jól illeszkedő szilikátanion képződik.

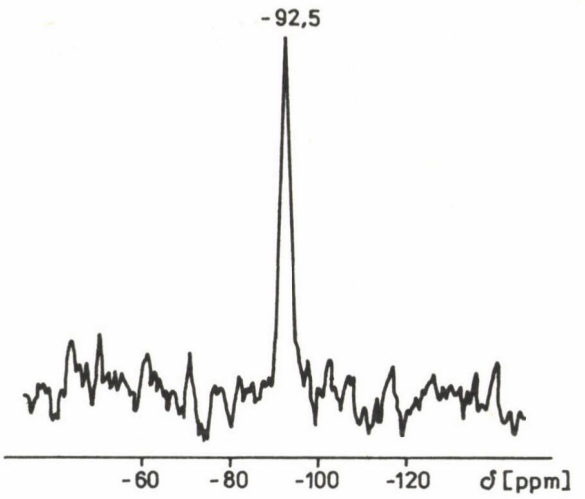
A kation-oxigén poliédereknek a keletkező szilikátanionra gyakorolt irányító hatását a kalcium-, stroncium- és bárium-klorid tartalmú szilikátjaiban is tapasztaltuk [14]. A kloroszilikátot és klórmentes szilikátot összehasonlítva kapjuk a 16. ábrát. Ha a kation : kovasav arány nagy (pl. 2 : 1 vagy 3 : 2), akkor a klórtartalmú és a klórmentes szilikát szerkezete megegyezik.

	$Me^{II}O : SiO_2 : Me^{II}Cl_2$	Szerkezeti képlet klórtartalmú	klórmentes
Kalcium	2 : 1 : 1	$Ca_3[SiO_4]Cl_2$	$Ca_2[SiO_4]$
↓	3 : 2 : 0,3	$Ca_{10}[Si_2O_7]Cl_2$	$Ca_3[Si_2O_7]$
↓	1 : 1 : 2	$Ca_8[Si_4O_{12}]Cl_8$	$(Ca[SiO_3])_x$
			$Ca_3[Si_3O_9]$
Stroncium	2 : 1 : 3	$Sr_5[SiO_4]Cl_6$	$Sr_2[SiO_4]$
↓	3 : 2 : 2	$Sr_5[Si_2O_7]Cl_2$	$Sr_3[Si_2O_7]$
↓	1 : 1 : 1	$Sr_8[Si_4O_{12}]Cl_8$	$(Sr[SiO_3])_x$
			$Sr_3[Si_3O_9]$
Bárium	2 : 1 : 3	$Ba_5[SiO_4]Cl_6$	Ba_2SiO_4
↓	3 : 2 : 4	$Ba_7[Si_2O_7]Cl_8$	$Ba_3Si_2O_7$
↓	1 : 1 : 1,5	?	$Ba_4[Si_3O_9]$

16. ábra. Alkáliföldfém-szilikátok és alkáliföldfém-kloroszilikátok anionjai

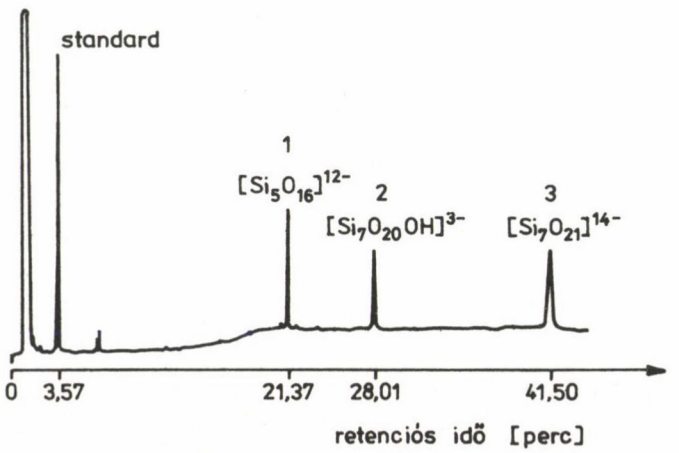


17. ábra. A $2BaO.2SiO_2.3BaCl_2$ molibdátos görbéjének összehasonlítása a ciklotetra, ciklohexa, duplanégyes és duplaötös gyűrűs szilikátok molibdátos görbéjével



18. ábra. A $2BaO.SiO_2.3BaCl_2$ nagyfeloldású ^{29}Si-magrezonanciás spektruma

Ha azonban a $MeO : SiO_2$ arány az egységnek felel meg, akkor már különbözik a kétféle anion szerkezete: a kalcium-kloro-szilikátban dupla-négyes gyűrűs szilikátoktamer található, a megfelelő klórmentes szilikátban pedig lineáris polimer, ill. magasabb hőmérsékleten gyűrűs trimer. Teljesen analóg a helyzet a stroncium esetében is. A $MeO : SiO_2 = 1 : 1$ mólarányú bárium-kloro-szilikátban a molibdátos görbe új, eddig le nem írt anionra utalt, mely a dupla-



19. ábra. A $2BaO.SiO_2.3BaCl_2$ szililezési termékeinek gázkromatogramja

négyes gyűrűnél lassabban, de a ciklohexa-szilikátnál gyorsabban reagál a molibdénsavval (17. ábra). Az anyag ^{29}Si-magrezonanciás görbéje a 18. ábrán látható. Egyetlen, éles csúcs mutatkozik -92,5 ppm kémiaieltolódás-értéknél, azaz az anionban csak egyféle SiO_4-tetraéder található. A kémiai eltolódás arra utal, hogy $\underline{Q}^2$-csoportról van szó, azaz ahol a SiO_4-tetraéderek két további tetraéderhez kötődnek Si-O-Si kötéssel. $\underline{Q}^1$-csoport, azaz láncvég nem mutatható ki, arra kell tehát következtetni, hogy cikloszilikátról van szó. A gyűrű nagyságára a trimetilszililezés ad felvilágosítást. A bárium-kloroszilikátból kapott trimetil-szilil észter gázkromatogramja a 19. ábrán látható. Három határozott csúcsot találunk: az első valószínűleg csak bomlástermék eredménye, annál érdekesebb a másik kettő: mindkettő gyűrűs heptaszilikát, a különbség csak az, hogy a $\underline{2}$ csúcs tökéletlen észtereződésre mutat, egy OH-csoport megmaradt. A bárium-kloroszilikátban tehát e ciklohepta-szilikát anion, a megfelelő klórmentes szilikátban pedig ciklotri-szilikát anion található. Ez is arra utal, hogy a kation-poliéderek elrendeződése nagymértékben befolyásolja a keletkező szilikát szerkezetét.

ÖSSZEFOGLALÁS

A cikk — a szilikátszerkezet-vizsgálat klasszikus eszközeivel (röntgendiffrakció) nyert eredmények áttekintése után — ismerteti a szerkezetek meghatározására alkalmas új módszereket: a molibdátmódszert, trimetil-szililezést és a ^{29}Si-magrezonanciát. Bemutatja az új módszerekkel nyert eredményeket a portlandcement hidratációs termékei, az alkilammónium-szilikátok és az alkáliföldfém-kloro-szilikátok példáján.

SUMMARY

The results obtained with the classical techniques of silicate structure studies e.g. X. ray diffraction are reviewed followed by a description of new methods such as the molibdate technique, trimethylsililation and ^{29}Si NMR. The results obtained in the study of alkyl ammonium silicates and of alkaline earth metal chlorosilicates as well as in that of the hydration products of portland cement, are presented as examples of the achievements with the new techniques.

IRODALOM

1. W. L. Bragg: The Crystalline State. G. Bell u. Sons. London 1933.
2. N. W. Below: Kristallchemie der Silicate mit grossen Kationen. Verl. Akad. d. Wissensch. d. UdSSR, Moskau 1961.
3. F. Liebau: Handbook of Geochem. Vd II/3 Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1972.
4. E. Thilo, W. Wieker, H. Stade: Z. anorg. allg. Chem. 340 (1965) 261.
   W. Wieker, D. Hoebbel: Z. anorg. allg. Chemie 366 (1969) 139.
   E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.-R. Grimmer: J. Am. Chem. Soc. 1980, 4889—4893.
5. A. R. Grimmer, W. Wieker: Proceedings 6th International Symposium High-Purity Materials in Science and Technology, Dresden 1985.
6. N. I. Golovastikov, R. G. Matveeva, N. V. Belov: Kristallografia 20, (1975) 721.
7. C. W. Lentz: Inorg. Chem. (Washington) 3 (1964) 574.
   F. Tamás, A. K. Sarkar, D. M. Roy: Cement and Concrete Assoc., Proc. Conf. Sheffield Univ. 1976. p. 55.
8. D. Hoebbel, G. Garzó, G. Engelhardt, H. Jancke, P. Franke, W. Wieker: Z. anorg. allg. Chem. 424 (1976) 115.
9. D. Hoebbel, W. Wieker: Z. anorg. allg. Chem. 384 (1971) 43.
10. H. Stade, W. Wieker, G. Garzó: Z. anorg. allg. Chem. 500 (1983) 123.
11. D. Hoebbel, G. Garzó, G. Engelhardt, A. Vargha: Z. anorg. allg. Chem. 394 (1982) 31.
12. Yu. I. Smolin, I. F. Sepelew, R. Pomes, H. Hoebbel, W. Wieker: Kristallographia 24 (1979) 38.
13. G. Kabisch: Abhandlungen der Sächsischen AdW, Mathem. naturw. Klasse Band 54 (1979) Heft 2, Akademie Verl. Berlin 1979.
14. A. Winkler, B. Ziemer, W. Wieker: Z. anorg. allg. Chem. 504 (1983) 89.
   A. Winkler, D. Hoebbel, A. R. Grimmer, W. Wieker, K. Ujszaszy, M. Mägi: Revue de Chemie Minerale 20 (1983) 801.

Fordította:

Tamás Ferenc

Kémiai Közlemények 65. kötet 1986 p. 251—270

LEHETSÉGES-E A SZÉNHIDROGÉNEK FOLYADÉKFÁZISÚ KATALITIKUS OXIDÁCIÓJÁNAK A MODELLEZÉSE?*

GÁL DEZSŐ, LUKÁCS JÚLIA, HAJDÚ PÉTER, VASVÁRI GÁBOR

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, H-1525 Budapest, P.O.Box 17)

Érkezett: 1985. július 25.

Modellezésen egy adott reakciócsoport tudományos megközelítését kifejező általános koncepciót értünk [1, 2]. E definícióból következően a modellezés tudományos összefüggések felismerését és konkrét információk megszerzését tűzi ki céljául, egy adott reakciócsoportra vonatkozik és nem korlátozódik egy reakcióra az adott reakciócsoporton belül.

Jelen közleményünkben a tanulmányozni kívánt reakciócsoportnak a szénhidrogének homogén katalitikus folyadékfázisú oxidációját mint degenerált elágazású láncreakciót választottuk. Homogén katalizátoron átmenetifémek komplexeit értjük.

A modellezés feladatát egy prototípus részletes tanulmányozásával végezhetjük el, mely prototípus maga is összetett folyamat és a tanulmányozni kívánt reakciócsoportba tartozik.

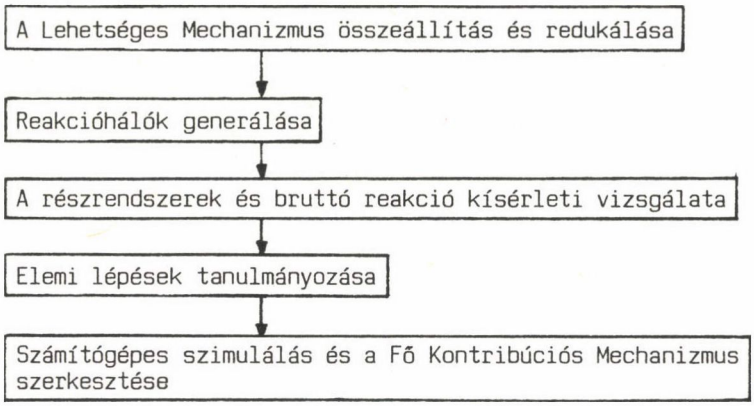
Prototípusnak az etil-benzol oxidációját választottuk, katalizátornak pedig a kobalt(II)-acetil-acetonátot ($Co(acac)_2$).

1. A MODELLEZÉS FOLYAMATA

Az etil-benzol nem katalizált, 25—120 ^{o}C hőmérsékleten végzett oxidációjának általunk alkalmazott modellezési folyamatát mutatja az 1. ábra.

Ahhoz, hogy az 1. ábrán bemutatott modellezési folyamatot katalitikus rendszerre is alkalmazhassuk, a feltüntett műveleteket lépésről lépésre meg kell vizsgálni az átmenetifém-komplex alkalmazása esetén is.

*A IV. Nemzetközi Homogén Katalízis Szimpóziumon (ISHC, Leningrád, 1984. szeptember 24—28.) tartott plenáris előadás rövidített szövege.

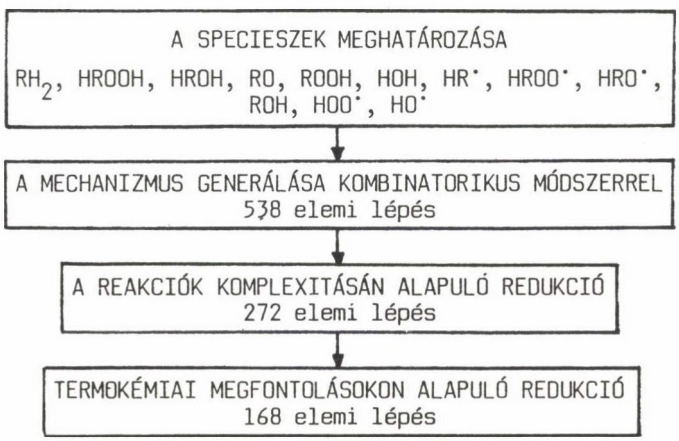


1. ábra. A modellezési folyamat

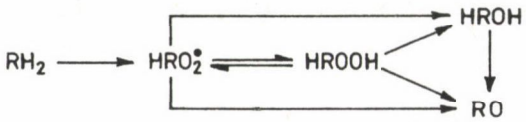
1.1. A Lehetséges Mechanizmus összeállítása és redukciója

Algoritmust dolgoztunk ki [3], melynek segítségével a Lehetséges Mechanizmus (LM) kombinatorikai eszközökkel generálható. Ennek előfeltétele a speciészter rögzítése. Az így előállított LM az elemi reakciók hatalmas száma miatt kezelhetetlenül nagy. Emiatt különböző kritériumok alapján (pl. komplexitási faktor [4], termokémiai megfontolások [5] azt redukálni kell.

A 2. ábra mutatja az etil-benzol nem katalitikus oxidációja esetében a mechanizmus generálásának és redukálásának menetét.



2. ábra. A mechanizmus modellezése és redukálása



3. ábra. Az etil-benzol folyadékfázisú oxidációjának szénváz szekvenciahálója

A modellezésnek már ennél a lépésnél is komoly problémákkal kell szembenéznie, ha célunk a katalitikus rendszer vizsgálata. Nevezetesen, mint fentebb már említettük, az összeállítás feltétele, hogy a specieszteret előzőleg rögzítjük. Míg ez a feltétel némi nehézségek leküzdésével teljesül nem katalitikus folyamat esetében, egyelőre reménytelen feladatnak tűnik katalitikus rendszernél, mivel a katalizátor és a szénhidrogén-molekulák kölcsönhatásának termékei javarészt ismeretlenek, sőt összetételükre és szerkezetükre vonatkozó kémiai evidenciákat is csak a legnagyobb óvatossággal alkalmazhatunk esetükben. Ennek következményeképpen megállapíthatjuk, hogy az LM összeállítása, illetve redukciója homogén katalizátorok jelenlétében végzett szénhidrogén oxidációnál nem végezhető el.

1.2. Reakcióhálók generálása

Bármely folyamat LM-je elemi folyamatok "kaotikus" halmaza, amely nem tükrözi e folyamatok egymáshoz való viszonyát. Ezeket az LM-ből bizonyos algoritmusok segítségével különféle reakcióhálókként [6] fejezhetjük ki.

Kémiai szempontból a legfontosabb ilyen háló az ún. szekvenciaháló, amely tetszőlegesen választott atomok vagy atomcsoportok egymásba történő alakulásait (kémiai kommunikáció) tüneti fel, és amely része az LM által meghatározott összes kémiai kommunikációnak.

A 3. ábra az etil-benzol oxidáció stabilis termékeinek, valamint a láncvivő peroxid gyököknek átalakulásait reprezentáló szekvenciahálót tünteti fel. A kiválasztott kétértékű atomcsoportot ($C_6H_5\overset{|}{C}HCH_3$) az ábrán R-rel jelöltük.

A szekvenciaháló nyilai az LM-be tartozó elemi folyamatok különböző alhálóinak felelnek meg, és ezért alrendszereknek nevezzük őket.

Sajnos a specieszek definiálatlansága miatt homogén katalizátort tartalmazó rendszerben a nem katalitikus esetben oly hasznos szekvenciahálók nem állíthatók elő.

Feltételezzük viszont, hogy a homogén katalizátor nem változtatja meg a szekvenciahálót, bár jelentős mértékben megváltoztathatja az alrendszerhez tartozó elemi reakciók sebességét.

A fenti nehézség miatt a modellezési eljárás során, a nem katalitikus reakcióknál kapott szekvenciahálókból indulunk ki, és a továbbiakban az eredeti modellezési folyamat eljárásait alkalmazzuk. Még egyszer hangsúlyozzuk azonban, hogy a megváltoztatott modellezésnek előfeltétele a reakcióhálók invarianciája.

1.3. A részrendszerek és a bruttó reakció kísérleti vizsgálata

Az eddigiekből következően mind a kísérletek, mind a szimulálás során elősz̈ör az ún. részrendszereket, azaz az 1-fenil-etil-peroxidgyök ($HRO_2^{\cdot}$) + katalizátor, 1-fenil-etil-hidroperoxid (HROOH) + katalizátor és 1-fenil-etanol (HROH) + katalizátor reakciókat vizsgáltuk, ezután került sor az etilbezol (RH_2) $Co(acac)_2$ jelenlétében végbemenő oxidációjának tanulmányozására.

1.3.1. 1-fenil-etil-peroxidgyök és kobalt(II)-acetil-acetonát közötti kölcsönhatás

Az irodalomban található ugyan néhány adat peroxidgyökök és fémkomplexek között végbemenő reakciók sebességi együtthatójára, a vizsgálni kívánt rendszerre azonban ilyenek nem léteznek. A kemilumineszcenciás módszer alkalmasnak látszott a sebességi együtthatók meghatározására [7a].

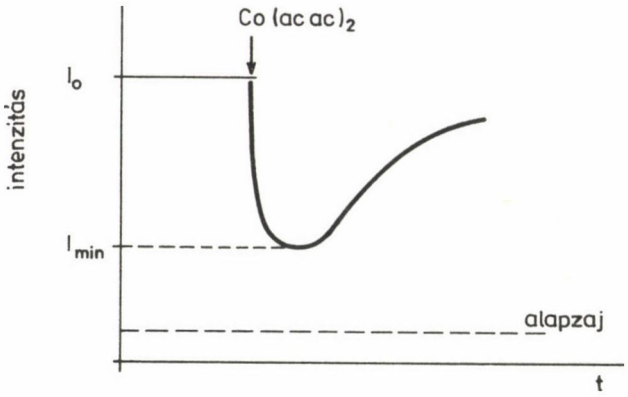
Amikor gyökös iniciátorok (esetünkben az azo-bisz(1-fenil-etán) oxigén jelenlétében történő bontásával peroxidgyököket generálunk, inert oldószerben és katalizátor jelenlétében a következő kémiai átalakulások játszódnak le:

$$\text{Iniciátor} \xrightarrow{O_2,\ RH_2} HRO_2^{\cdot} \qquad \text{(R1)}$$

$$2\ HRO_2^{\cdot} \longrightarrow HROH + RO + O_2 \qquad \text{(R2)}$$

$$HRO_2^{\cdot} + Co(acac)_2 \longrightarrow \text{Termékek} \qquad \text{(R3)}$$

A kísérleti feltételeket és metodikát illetően korábbi közleményeinkre hivatkozunk [7a, 7c].



4. ábra. Iniciátor oxidatív bontásának kemilumineszcenciás görbéje $Co(acac)_2$ jelenlétében (AFE: azo-bisz(1-fenil-etán)

A peroxidgyökök kombinációja kemilumineszcenciás fényt eredményez, amelynek intenzitása a gyökkoncentráció négyzetével arányos.

$$I = A\,[HRO_2^{\cdot}]^2, \qquad (1)$$

ahol I a kemilumineszcenciás fény intenzitása,

A arányossági tényező, számszerű értéke a kombinációs reakció sebességi együtthatójától, a fényemisszió hatásfokától és a kísérleti berendezés paramétereitől függ.

A lumineszcencia intenzitása a katalizátornak a rendszerbe történő bevitele után hirtelen lecsökken, majd minimum-érték elérése után növekedni kezd, amint azt a 4. ábra mutatja.

A katalizátor beadagolása után a gyökkoncentráció, illetve a kemilumineszcenciás intenzitás változása a következő összefüggéssel írható le:

$$\frac{d[HRO_2^{\cdot}]}{dt} = \frac{d\sqrt{I/A}}{dt} = w_i - 2k_{R2}[HRO_2^{\cdot}]^2 - k_{R3}[HRO_2^{\cdot}][Co(acac)_2]. \qquad (2)$$

A kemilumineszcenciás görbe minimum pontjában

$$d\,[HRO_2^{\cdot}]_{min}/dt = 0. \qquad (3)$$

Mivel a fényintenzitás csökkenése viszonylag rövid idő alatt lejátszódik, feltételezhetjük, hogy a katalizátor fogyása ez alatt az idő alatt elhanyagolható.

$$[Co(acac)_2] \approx [Co(acac)_2]_0, \tag{4}$$

azaz

$$w_i = 2k_{R2}[HRO_2^{\cdot}]^2_{min} + k_{R3}[HRO_2^{\cdot}]_{min}\,[Co(acac)_2]_0. \tag{5}$$

Figyelembe véve, hogy a katalizátor beadagolása előtt

$$w_i = 2k_{R2}[HRO_2^{\cdot}]^2_0, \tag{6}$$

(5)-ből és (6)-ból kapjuk

$$\frac{w_i}{2k_{R2}[HRO_2^{\cdot}]^2_0} = \frac{2k_{R2}[HRO_2^{\cdot}]^2_{min}}{2k_{R2}[HRO_2^{\cdot}]^2_0} + \frac{k_{R3}[HRO_2^{\cdot}]_{min}\,[Co(acac)_2]_0}{\sqrt{w_i}\,\sqrt{2k_{R2}[HRO_2^{\cdot}]^2_0}}, \tag{7}$$

amely végül a következő kifejezéssé alakítható át:

$$1 = \frac{k_{R3}\,[Co(acac)_2]_0}{\sqrt{2w_i\,k_{R2}}}\,X + X^2, \tag{8}$$

ahol

$$X = \frac{[HRO_2^{\cdot}]_{min}}{[HRO_2^{\cdot}]_0} = \sqrt{\frac{I_{min}}{I_0}}. \tag{9}$$

Ha a (8) egyenlet értelmében az $(1-X^2)/X$ kifejezésnek megfelelő mennyiséget a katalizátor koncentrációjának függvényében ábrázoljuk, az iránytangensből (ismert w_i és k_{R2} esetében) k_{R3} értéke kiszámítható.

A katalizátor kiindulási koncentrációját $(0{,}1\text{-}6{,}0)\times 10^{-4}$ mól/l tartományban változtattuk, az iniciálási sebességet 10^{-8} és 10^{-7} mól/(l.s) között. A kísérletek hőmérséklete 85, 95 és 110 ^{o}C volt.

A kapott sebességi együtthatók értéke $(1{,}3\text{-}3{,}6)\times 10^4$ l/(mól.s) között volt. Hőmérsékletfüggés e hőmérséklet-intervallumban nem volt mérhető. Feltételezhető, hogy a gyökök $Co(acac)_2$ általi befogása nem igényel aktiválási energiát, mivel az addíció a szabad koordinációs helyen megy végbe. Emiatt a gyök-katalizátor kölcsönhatás lényegesen különbözik a hidrogénleszakítást eredményező gyök-inhibitor kölcsönhatástól.

1. táblázat

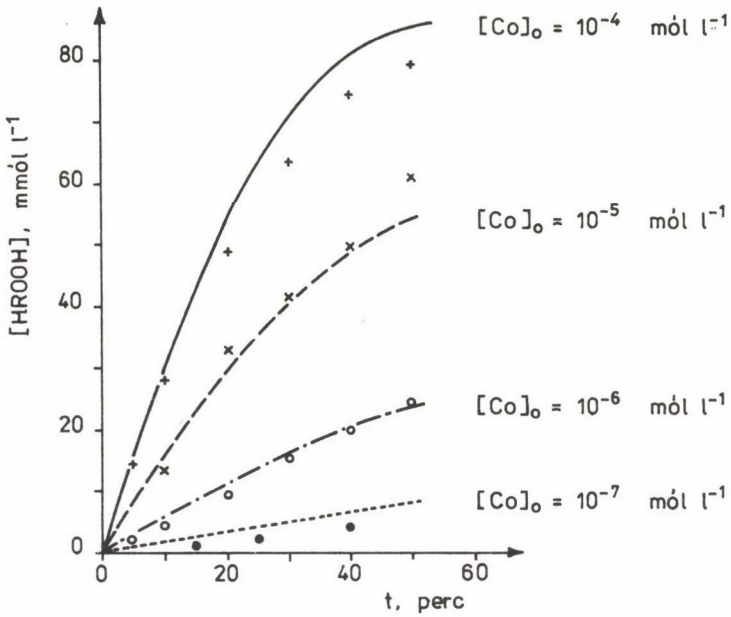
A HROOH katalitikus bontásának feltételezett mechanizmusa

$Co(acac)_2 + HROOH \longrightarrow Co(acac)_2HROOH$		(H1)
$Co(acac)_2HROOH + Co(acac)_2 \longrightarrow Co(acac)_2OH\ Co(acac)_2HRO^{\bullet}$		(H2)
$Co(acac)_2OH\ Co(acac)_2HRO^{\bullet} \longrightarrow 2\ Co(acac)_2 + H_2O + RO$		(H3)
$Co(acac)_2OH\ Co(acac)_2HRO^{\bullet} \longrightarrow Co(acac)_2OH + Co(acac)_2HRO^{\bullet}$		(H4)
$2\ Co(acac)_2OH \longrightarrow 2\ Co(acac)_2 + H_2O + 1/2\ O_2$		(H5)
$2\ Co(acac)_2HRO^{\bullet} \longrightarrow 2\ Co(acac)_2 + HROH + RO$		(H6)
$Co(acac)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow Co(acac)_2.2\ H_2O$		(H7)
$Co(acac)_2.2\ H_2O \longrightarrow Co(acac)_2 + 2\ H_2O$		(H8)

2. táblázat

A HROH $Co(acac)_2$-vel katalizált oxidációjának feltételezett mechanizmusa

$Co(acac)_2 + HROH \longrightarrow Co(acac)_2HROH$		(A1)
$Co(acac)_2HROH \longrightarrow Co(acac)_2 + HROH$		(A2)
$Co(acac)_2HROH + Co(acac)_2 \xrightarrow{O_2} Co(acac)_2OH(HRO^{\bullet}) + Co(acac)_2O^{\bullet}$		(A3)
$Co(acac)_2O^{\bullet} + HROH \longrightarrow Co(acac)_2OH(HRO^{\bullet})$		(A4)
$Co(acac)_2OH(HRO^{\bullet}) + Co(acac)_2 \longrightarrow Co(acac)_2OH + Co(acac)_2HRO^{\bullet}$		(A5)
$2\ Co(acac)_2OH \longrightarrow 2\ Co(acac)_2 + H_2O + 1/2\ O_2$		(A6)
$2\ Co(acac)_2HRO^{\bullet} \longrightarrow 2\ Co(acac)_2 + HROH + RO$		(A7)
$Co(acac)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow Co(acac)_2.2H_2O$		(A8)
$Co(acac)_2.2H_2O \longrightarrow Co(acac)_2 + H_2O$		(A9)



5. ábra. 1-fenil-etil-hidroperoxid felhalmozódás az etilbenzol katalitikus oxidációjában. T = 120 °C. Számított görbék és mérési pontok

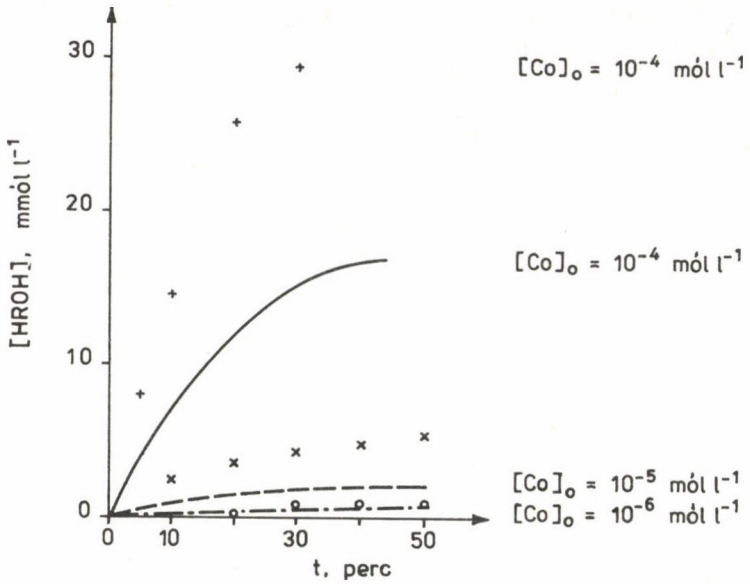
1.3.2—3. 1-fenil-etil-hidroperoxid bontása, illetve 1-fenil-etanol oxidációja $Co(acac)_2$ jelenlétében

Az 1-fenil-etil-hidroperoxid $Co(acac)_2$ jelenlétében történő bontásával kapcsolatos kísérleti eredményeinket és az ezek alapján összeállított mechanizmust (1. táblázat), korábban közöltük [8, 9], ugyanez vonatkozik az 1-fenil-etanol katalitikus bontására [10] is (2. táblázat).

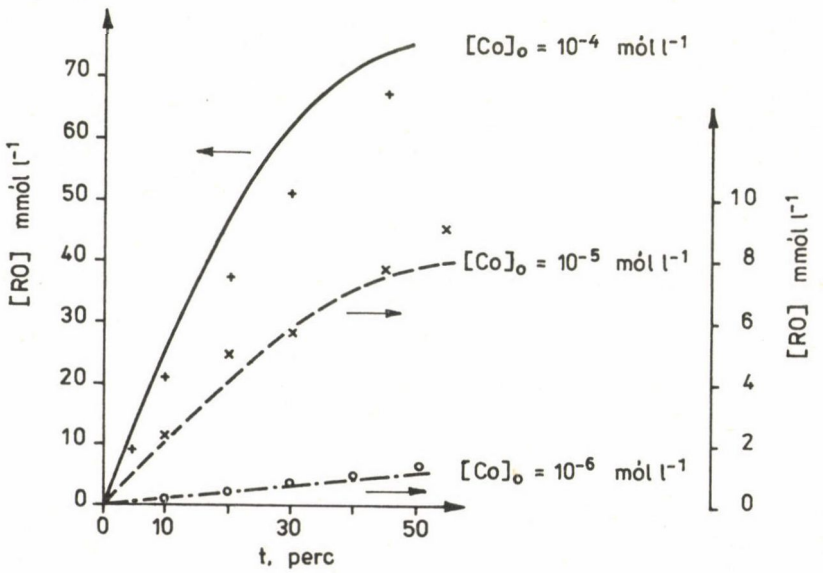
1.3.4. Az etil-benzol katalitikus oxidációjának kísérleti vizsgálata

A részrendszerek vizsgálata azt a célt szolgálja, hogy a kapott adatok és a belőlük levont következtetések segítségével felépítsük a teljes rendszert.

Az etil-benzol katalitikus oxidációját 120 °C-on végeztük, a $Co(acac)_2$ kezdeti koncentrációját 10^{-7}—10^{-4} mól/l tartományban változtattuk. Az 1-fenil-etil-hidroperoxid, az 1-fenil-etanol és az acetofenon felhalmozódási görbéit mutatjuk be az 5—7. ábrán.



6. ábra. 1-fenil-etanol felhalmozódás az etil-benzol katalitikus oxidációjában. T = 120 °C. Számított görbék és mérési pontok



7. ábra. Acetofenon felhalmozódás az etil-benzol katalitikus oxidációjában. T = 120 °C. Számított görbék és mérési pontok

3. táblázat

Az etil-benzol katalitikus oxidációjának feltételezett mechanizmusa

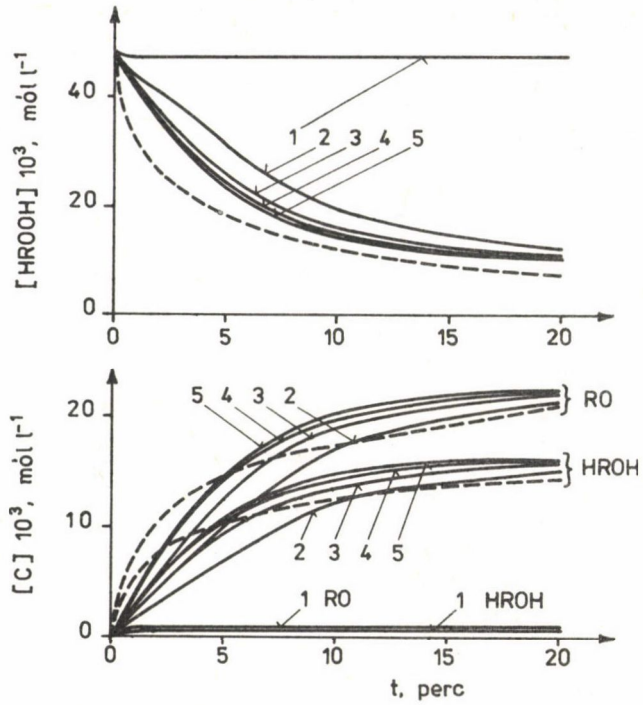
K1a.	$Co(acac)_2$	$\xrightarrow{O_2}$ $Co(acac)_2..O_2$
K1b.	$Co(acac)_2..O_2 + Co(acac)_2$	$\longrightarrow$ $2\ Co(acac)_2O^{\bullet}$
K2.	$Co(acac)_2O^{\bullet} + RH_2$	$\xrightarrow{O_2}$ $Co(acac)_2OH + HRO_2^{\bullet}$
K3.	$2\ HRO_2^{\bullet}$	$\longrightarrow$ $HROH + RO + O_2$
K4.	$HRO_2^{\bullet} + RH_2$	$\xrightarrow{O_2}$ $HROOH + HRO_2^{\bullet}$
K5a.	$Co(acac)_2 + HRO_2^{\bullet}$	$\longrightarrow$ $Co(acac)_2OH + RO$
K5b.	$Co(acac)_2 + HRO_2^{\bullet}$	$\longrightarrow$ $Co(acac)_2HRO_2^{\bullet}$
K5c.	$2\ Co(acac)_2HRO_2^{\bullet}$	$\longrightarrow$ $2\ Co(acac)_2 + HROH + RO + O_2$
K6.	$Co(acac)_2 + HROOH$	$\longrightarrow$ $Co(acac)_2.HROOH$
K7a.	$Co(acac)_2HROOH + Co(acac)_2$	$\longrightarrow$ $2\ Co(acac)_2 + RO + H_2O$
K7b.	$Co(acac)_2HROOH + Co(acac)_2$	$\longrightarrow$ $Co(acac)_2OH + Co(acac)_2HRO^{\bullet}$
K8.	$2\ Co(acac)_2HRO^{\bullet}$	$\longrightarrow$ $2\ Co(acac)_2 + HROH + RO$
K9.	$Co(acac)_2 + 2\ H_2O$	$\longrightarrow$ $Co(acac)_2\ .\ 2\ H_2O$
K10.	$Co(acac)_2\ .\ 2\ H_2O$	$\longrightarrow$ $Co(acac)_2 + 2\ H_2O$
K11.	$2\ Co(acac)_2OH$	$\longrightarrow$ $2\ Co(acac)_2 + H_2O + 1/2\ O_2$
K12.	$Co(acac)_2HRO^{\bullet} + RH_2$	$\longrightarrow$ $Co(acac)_2 + HROH + HRO_2^{\bullet}$
K13.	$Co(acac)_2OH + RH_2$	$\longrightarrow$ $Co(acac)_2 + H_2O + HRO_2^{\bullet}$

A katalitikus oxidáció heurisztikus mechanizmusát (lásd 3. táblázat) a következő szempontok figyelembevételével állítottuk össze:

1. A HROOH katalitikus bontásmechanizmusának valamennyi lépését figyelembe vettük, beleértve a gyök és katalizátor között lejátszódó reakciót.

2. A HROH és katalizátor közötti közvetlen kölcsönhatást nem vettük figyelembe, mivel az eredmények szerint az oxidáció kezdeti szakaszában az alkoholkoncentráció kicsi.

3. A részrendszerek mechanizmusában szereplő lépéseken kívül két új reakciót vettünk figyelembe:



8. ábra. A HROOH, HROH és RO koncentráció-idő görbéje különböző k_2 értékek esetén, az 1-fenil-etil-hidroperoxid katalitikus bontása során.
---: kísérleti görbe, ——: számított görbe. k_2 értéke (1 $mól^{-1}$ s^{-1}):

1	2	3	4	5
2×10^3,	5×10^3,	1×10^4,	2×10^4,	5×10^4-1×10^6

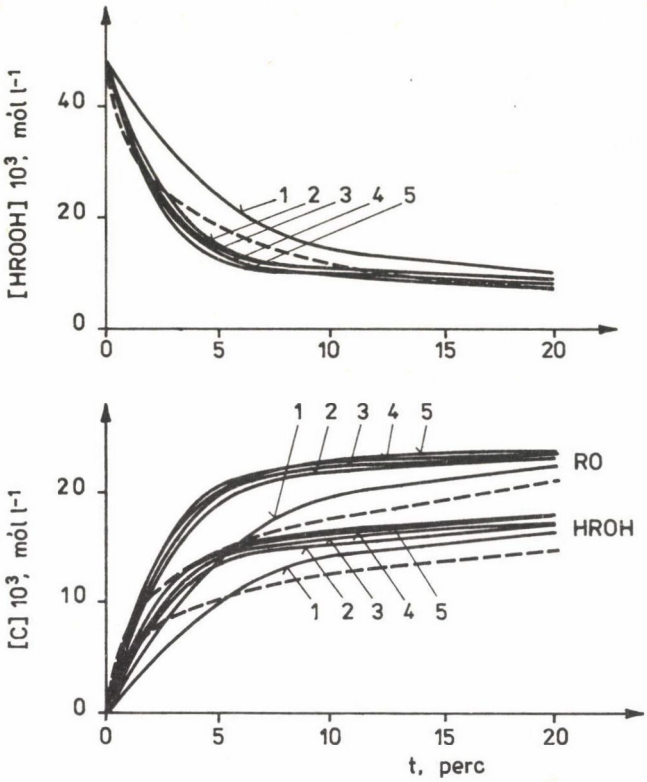
a) az oxigén aktiválását, azaz katalitikus iniciálást az irodalomban [11—14] található utalások alapján,

b) a katalizátor közreműködésével végbemenő H-leszakítást.

1.4. Elemi folyamatok vizsgálata

Bár a modellezésnek ez a szakasza meghatározó jelentőségű [15—17], az irodalomban kevés az olyan vizsgálat, amelyben katalitikus oxidáció elemi lépéseit tanulmányozták volna. Ez részben metodikai nehézségekre vezethető vissza.

Ez ismét rámutat a katalitikus és nem katalitikus folyamatokkal kapcsolatos ismereteink között fennálló alapvető különbségre, és egyidejűleg megszabja e területen a kísérlettervezés irányát.



9. ábra. A HROOH, HROH és RO koncentráció-idő görbéje különböző k_5 értékek esetén, az 1-fenil-etil-hidroperoxid katalitikus bontása során.
---: kísérleti görbe, ——: számított görbe. k_5 értéke (1 mól^{-1} s^{-1}):

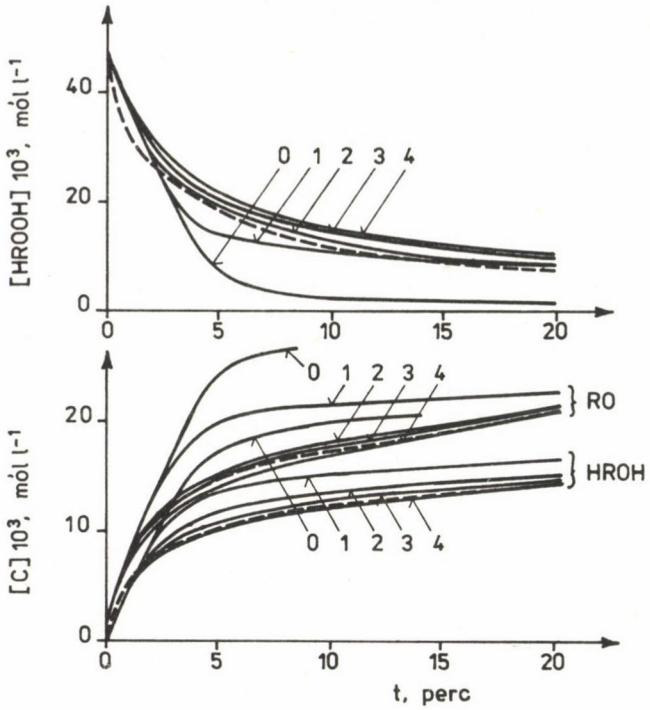
1	2	3	4	5
2×10^3,	5×10^3,	1×10^4,	2×10^4,	5×10^4-1×10^6

1.5. Számítógépes szimulálás

A szimulációt, azaz a reakció-mechanizmusnak megfelelő differenciálegyenlet-rendszer megoldását, majd a mért és az adott sebességi együttható halmazzal számított eredmények összehasonlítását is "lépcsőzetesen" végeztük el, azaz a részrendszerek szimulációjával kezdtük.

1.5.1. 1-fenil-etil-hidroperoxid bontása $Co(acac)_2$ jelenlétében

A számítások alapjául szolgáló és a kísérletek során feltételezett mechanizmust az 1. táblázat tartalmazza.



10. ábra. A HROOH, HROH és RO koncentráció-idő görbéje különböző k_7 és k_8 értékek esetén az 1-fenil-etil-hidroperoxid katalitikus bontása során. ---: kísérleti görbe, ——: számított görbe.

	k_7 (l^2mól$^{-2}s^{-1}$)	k_8 (s^{-1})
0	$1{,}76 \times 10$	1×10^{-4}
1	$1{,}76 \times 10^2$	1×10^{-3}
2	$5{,}28 \times 10^2$	3×10^{-3}
3	$8{,}80 \times 10^2$	5×10^{-3}
4	$1{,}76 \times 10^3$	1×10^{-2}

Rögzített k_{H1}, k_{H3} és k_{H4} értékek mellett, k_{H2} (8. ábra), k_{H5} (9. ábra) és k_{H7}, k_{H8} (10. ábra) értékét változtattuk (a k_{H7}/k_{H8} arányt állandónak véve).

A szimulálásnál az összehasonlítás alapjául a HROOH fogyás, HROH felhalmozódás és RO képződés szolgált. Azok a sebességi együtthatók, amelyek mellett a legjobb egyezés a mért és a számított adatok között, a 4. táblázatban találhatók. Bár a számított és mért értékek viszonylag jó egyezést mutatnak, a mechanizmus és a paraméterek helyessége csak abban az esetben tekinthető

4. táblázat

Sebességi együtthatók az etil-benzol hidroperoxid katalitikus bontásának szimulálásakor

($T = 50\ ^{o}C$)

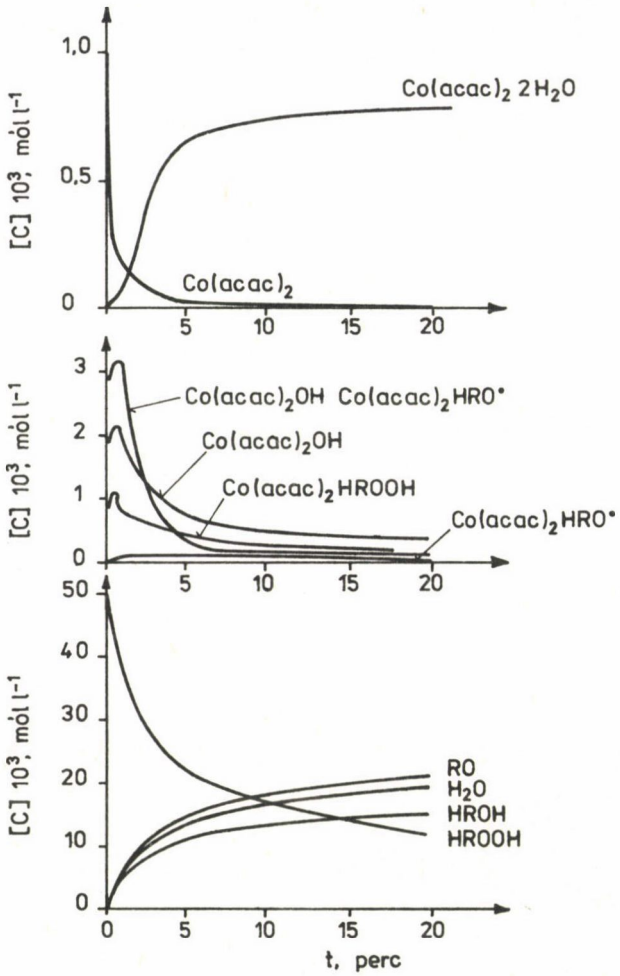
	Mérésből számított	"Legjobbnak" elfogadott
k_1 [a]	22,6	37,8
k_2 [a]	-	$2,0 \times 10^{4}$
k_3 [b]	0,1	-
k_4 [b]	0,5	-
k_5 [a]	-	$2,0 \times 10^{3}$
k_6 [a]	-	$1,0 \times 10^{6}$
k_7 [c]	-	$8,8 \times 10^{2}$
k_8 [b]	-	$5,0 \times 10^{-3}$

[a] $l\ mól^{-1}\ s^{-1}$; [b] s^{-1}; [c] $l^{2}\ mól^{-2}\ s^{-1}$

igazoltnak, amennyiben e paraméterek más alrendszerek, ill. a bruttó reakció szimulálásánál is megfelelő eredményt adnak. A 4. táblázatban szereplő sebességi együtthatók felhasználásával kiszámítottuk valamennyi speciesz felhalmozódási görbéjét [18], ezeket mutatjuk be a 11. ábrán. A kapott koncentráció-változások jellegéből megállapításokat tehetünk az egyes specieszek kvázistacionárius voltára, még ha mért adatok nem állnak is rendelkezésre.

1.5.2. HROH oxidációja $Co(acac)_2$ jelenlétében

A HROH katalitikus oxidációjának szimulálásához felhasznált mechanizmust tartalmazza a 2. táblázat. Azon elemi lépések esetében, amelyek az 1-fenil-etil-hidroperoxid bontásánál szerepeltek, az ott "legjobbnak" elfogadott sebességi együtthatókat használtuk a számításoknál. Nem állt rendelkezésre azonban a katalizátor-alkohol reakcióra vonatkozó adat, ebben az esetben a



11. ábra. Felhalmozódási görbék az 1-fenil-etil-hidroperoxid katalitikus bontása során, az 5. táblázatban található sebességi együtthatókkal számolva

mért és számított görbék legjobb egyezését eredményező értékeket fogadtuk el (5. táblázat).

A 4. és 5. táblázat összehasonlításakor látható, hogy a $k_{H5} \gg k_{A6}$, pedig a két sebességi együttható ugyanahhoz az elemi lépéshez tartozik. Ez arra utal, hogy a $2Co(acac)_2OH \longrightarrow 2Co(acac)_2 + H_2O + 1/2\ O_2$ (H5, A6) másképpen játszódik le hidroperoxid és alkohol jelenlétében, mivel ez a reakció nem elemi lépés — és valóságos menete külön vizsgálatokat kíván.

5. táblázat

Sebességi együtthatók az 1-fenil-etanol katalitikus oxidációjának szimulálásakor
($T = 50\ ^{o}C$)

k_1 [a]	0,3
k_2 [b]	0,27
k_3 [a]	$2,0 \times 10^{2}$
k_4 [a]	$1,0 \times 10^{4}$
k_5 [a]	$5,0 \times 10^{5}$
k_6 [a]	$2,0 \times 10^{2}$
k_7 [a]	$1,0 \times 10^{6}$
k_8 [c]	$8,8 \times 10^{2}$
k_9 [b]	$5,0 \times 10^{-3}$

[a] $l\ mól^{-1}\ s^{-1}$; [b] s^{-1}; [c] $l^{2}\ mól^{-2}\ s^{1}$

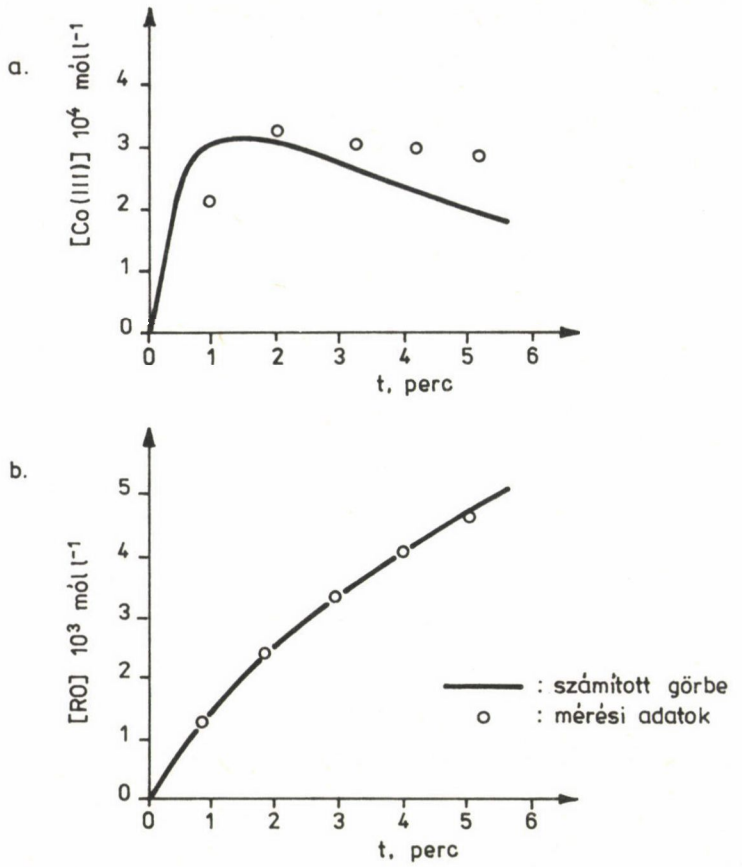
A katalizátor vegyértékváltozását és az acetofenon felhalmozódását mutatjuk be a 12. ábrán.

1.5.3. A bruttó reakció szimulálása

A 3. táblázatban megadott mechanizmus alapján végeztük el a szimulálást. Az előző számításoknál elfogadott sebességi együtthatókat változtatás nélkül alkalmaztuk, csak az "új" reakciók sebességi együtthatóit változtattuk.

A számítások eredményeit az 5—7. ábrán folytonos vonallal jelöltük. A számításokhoz felhasznált sebességi együtthatókat a 6. táblázatban közöljük.

Az ábrákon látható, hogy a HROOH felhalmozódása és az RO képződése esetében a számított értékek megfelelően közelítik a mérteket. Nem tudtuk azonban megfelelően leírni az 1-fenil-etanol felhalmozódását. Látható, hogy ez esetben a számított értékek lényegesen a mért értékek alatt futnak. Feltételezhető, hogy a mechanizmusban szereplő, az alkohol képződéséhez vezető uta-



12. ábra.

a) A három vegyértékű kobaltot tartalmazó vegyületek felhalmozódása az 1-fenil-etanol katalitikus oxidációjában.

$T = 100\ ^{o}C$, $[HROH]_0 = 0{,}5$ mól l^{-1}

$[Co(acac)_2]_0 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mól l^{-1}

b) Az acetofenon felhalmozódása az 1-fenil-etanol katalitikus oxidációjában.

$T = 100\ ^{o}C$, ——: számított görbe, o: mérési adatok.

$[HROH]_0 = 0{,}5$ mól l^{-1}

$[Co(acac)_2]_0 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mól l^{-1}

kon kívül más lépés is lejátszódik, lehetséges, hogy alkohol nem kizárólag a hidroperoxidon keresztül képződik.

6. táblázat

Sebességi együtthatók az etil-benzol katalitikus oxidációjának szimulálásakor
(T = 120 ^{o}C)

K1a	$3x10^{-2}$
K1b	$1x10^{4}$
K2	$1x10^{4}$
K3	$2x10^{7}$
K4	1,8x10
K5a	$2x10^{3}$
K5b	$1,3x10^{4}$
K5c	$2x10^{7}$
K6	5x10
K7a	$4,5x10^{3}$
K7b	$5x10^{3}$
K8	$1x10^{6}$
K9	$8,8x10^{2}$
K10	$5x10^{-3}$
K11	$2x10^{3}$
K12	$1x10^{4}$
K13	1x10

Ez a feltételezés azt jelenti, hogy esetleg a nem katalitikus bruttó reakció szekvenciahálója megváltozik átmenetifém-komplex jelenlétében — ami kérdésessé teszi az általunk választott modellezési folyamat alkalmazhatóságát.

2. KÖVETKEZTETÉSEK

Mivel nem ismerjük pontosan a résztvevő specieszeket — a katalitikus oxidáció modellezése nem végezhető el a nem katalitikus rendszer modellezéséhez hasonlóan.

A modellezés ebben az esetben a tovább vizsgálandó elemi folyamatokra mutat rá. Ezek a következők:

a) a gyök-katalizátor kölcsönhatás kémiája,

b) a $Co(acac)_2OH$ reakciója,

c) a HROH képződésének lehetséges útjai katalitikus rendszerben.

A modellezésből levonható fő következtetés az, hogy az átmenetifém-komplexek jelenlétében lejátszódó szénhidrogén-oxidáció vizsgálata a specieszek és az azok között lejátszódó elemi lépések meghatározásával kezdődjön, megelőzve a kinetikai vizsgálatokat, nem fordítva, ahogy az az oxidációs irodalomban megszokott.

ÖSSZEFOGLALÁS

A katalizátor nélkül lejátszódó oxidációs reakciók modellezési eljárását alkalmaztuk homogén katalitikus folyamatok modellezésére. A jelenleg rendelkezésre álló kísérleti adatok nem teszik lehetővé a katalitikus reakció lehetséges mechanizmusának és reakcióhálójának összeállítását. Az eredmények arra utalnak, hogy a fő feladat a katalizátor molekula és az oxidációs termékek (tranziens specieszek és stabil molekulák) kölcsönhatásának részletes vizsgálata, mivel sikeres modellezés csak ezek birtokában végezhető el.

SUMMARY

The modeling procedure elaborated for noncatalytic oxidation processes has been applied for reactions proceeding in the presence of transition metal complexes as homogeneous catalysts. Since, however, the lack of data does not ensure the compilation of the possible mechanism and the construction of reaction networks a modified modeling has been used for catalytic systems. Results indicate that the main task for achieving a successful modeling the detailed studies on elementary interactions between catalyst molecules and products of oxidation, including transient species as well as stable intermediates should be carried out preceding the chemical and mathematical modeling.

IRODALOM

1. N. M. Emanuel, D. Gál: Modeling of Oxidation Processes, Akadémiai Kiadó, 1985.
2. Gál D., Botár L., Danóczy É., Hajdú P., Lukács J., Nemes I., Vidóczy T.: Kémiai Közl., 50, 325 (1978).
3. I. Nemes, L. Botár, D. Gál: Z. Phys. Chem. N. F., 255, 31, 378 (1974).
4. Y. Yoneda: Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 8 (1979).
5. T. Vidóczy, I. P. Hajdú, I. Nemes, D. Gál: Ox. Commun., 1, 203 (1983).
6. a) Nemes I., Vidóczy T., Botár L., Gál D.: Magy. Kém. Folyóirat 82, 326 (1976);

b) Nemes I., Vidóczy T., Botár L., Gál D.: Magy. Kém. Folyóirat, 82, 331 (1976);
c) Nemes I., Vidóczy T., Gál D.: Magy. Kém. Folyóirat, 83, 396 (1977).

7. a) V. Ja. Sljapintoh, O. N. Karpuhin, L. M. Posztnikova, I. V. Zaharov, A. A. Vicsutinszkij, V. I. Cepalov: "Lassú kémiai folyamatok tanulmányozásának kemilumineszcenciás módszerei", Nauka, Moszkva, 1966 (orosz nyelven).
b) V. M. Goldberg, J. Lukács, G. Vasvári, D. Gál: Ox. Commun., 1, 189 (1980).
c) Lukács J.: Kand. disszertáció, Bp. 1983. 78. old.

8. Vasvári G., Gál D.: Magy. Kém. Folyóirat, 82, 377 (1976).

9. G. Vasvári, D. Gál: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 73, 399 (1977).

10. G. Vasvári, D. Gál: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 73, 1537 (1977).

11. G. N. Schrauzer, L. P. Lee: J. Am. Chem. Soc., 92, 1551 (1970).

12. Je. T. Deniszov, N. M. Emanuel: Zs. Fiz. Him. USSR, 30, 2499 (1956).

13. N. Uri: Nature, 177, 1177 (1954).

14. N. M. Emanuel, Je. T. Deniszov, Z. K. Majzusz: "Szénhidrogének folyadékfázisú láncreakciói", Nauka, Moszkva, 1965 (orosz nyelven).

15. R. Lampert, D. Phillips, T. Vidóczy, J. Lukács, G. Vasvári, D. Gál: Int. J. Chem. Kin. 14, 641 (1982).

16. A. P. Darmanyan, T. Vidóczy, G. Irinyi, D. Gál: Ox. Commun., 3, 15 (1983).

17. L. A. Tavadyan, A. B. Nalbandyan, T. Vidóczy, D. Gál: Ox. Commun., 4. 171 (1983).

18. K. Ohkubo, K. Masumoto, J. Lukács, G. Vasvári, D. Gál: Ox. Commun., 2, 43 (1981).

Kémiai Közlemények 65. kötet 1986 p. 271—286

AMIT A SZEM NEM LÁT A GABONASZEMEKBEN*

YESHAHU POMERANZ

[U.S. Grain Marketing Research Laboratory USDA-Agricultural Research Service (USGMRL), Manhattan, Kansas, USA]

Érkezett: 1985. július 30.

A GABONASZEMEK FINOMSZERKEZETE

A. A búza — endosperm fejlődése

Bechtel és Barnett (1984) egy új vizsgálati módszert vezetett be a kemény, vörös őszi (HRW) búzák fejlődésben lévő endospermjének a tanulmányozására, a fagyasztott minták olyan elektronmikroszkópos vizsgálatát, amelynél nem alkalmaznak kémiai fixáló anyagokat. Az eredmények azt mutatták, hogy a fejlődésben levő fiatal endosperm szubaleuron sejtjeinek a citoplazmája egy sor Golgi-testet és vezikulát, vakuolákat, mitokondruimokat és plasztidokat tartalmaz. A metszeteken látható fehérjetestecskék a membránhoz kötöttek. Az endoplazmatikus retikulum nagyméretű lemezekből állt. A fejlődés középső szakaszában az endoplazmatikus retikulum lemezei tubuláris és kis ciszternás elemekké alakultak, amelyek asszociáltak a Golgi-testecskékkel és vezikulumokkal. A fehérjetestecskék megnövekedtek, de még mindig a membránokhoz kötve maradtak, szerkezetük igen komplex volt. A fehérjetestecskék perifériális része vezikulákhoz hasonló anyagból állt. A fejlődés utolsó szakaszát a fehérjetestecskék fúziója, a keményítőszemcsék növekedése jellemzi, míg a citoplazma a sejt kicsiny régióira szorul vissza.

B. Az endosperm szerkezeti és biokémiai eltérései a nagy fehérjetartalmú amfiploid búza és progenitorjai között

A különböző nemesítési programok hosszú távú céljai között mindig szerepel az étkezési búza fehérjetartalmának, fehérjeminőségének a javítása, va-

*Az 1985. június 3-án a BME-n tartott előadás nyomán.

lamint a terméshozam növelése és más termesztési tényezők javítása. Ezen célok megvalósítását két tényező határolja be:

— a jelenleg termesztett búzafajták genetikai adottságait már csaknem teljes mértékben kihasználták a nemesítés során,

— a jelenleg termesztett búzáknál a genetikus variáltság tartománya csökkent az utóbbi néhány évtized nemesítési munkája során.

Feldmann és Sears (1981) szerint a hexaploid búza (AABBDD genom) a Triticum turgidum (valószínűleg a termesztett T. triticum dicoccum; AABB genom) és a T. Tauschii (DD genom) hibridjeként jött létre. A T. turgidum és T. tauschii — a T. aestivum ősei — közötti spontán hibridizáció valószínűleg Nyugat-Irán mezőin következett be vagy 8000 évvel ezelőtt.

Ennek megfelelően a búza vad rokonai állandó forrásai lehetnek a nemesítésben használható új genetikus variánsok számára. A vad búzák teljes genomjának a jelenleg termesztett étkezési búzába történő beépítését célzó technika alkalmazása egy olyan amfiploid előállításához vezetett, amely jól keresztezhető hexaploid búzákkal. Gaines és mtsai (1985b) beható biokémiai és strukturális vizsgálat alá vetették az amfiploidot és progenitorjait azzal a céllal, hogy megállapítsák, milyen tulajdonságok épültek be az új szintetikus búzába.

Az új nagy fehérjetartalmú amfiploid búzát összehasonlították diploid (Triticum tauschii, strangulata biotípus) és tetraploid (T. turgidum var. dicoccoides) progenitorjaival és egy szokásosan termesztett hexaploid HRW búzával (T. aestivum cv. Newton). Valamennyi búzafáleséget azonos feltételek mellett termesztették. Az összehasonlítás magában foglalta a fény- és elektromikroszkópos vizsgálatot, a kvantitatív képelemzést (image analysis) és az extrahált prolaminok poliakrilamid-gélelektroforézisét. Megállapították, hogy az amfiploid búza mindkét szülő sajátságaival rendelkezik a midroszkópos vizsgálatok tanúsága szerint. A poliakrilamid-gélelektroforézis megerősítette, hogy az új búza valódi amfiploid.

C. A közönséges árpák pelyvája a Caryopsishoz ragasztó cementáló réteg

A jelenleg a nyugati világban termesztett árpafáleségek túlnyomó többsége a pelyvás árpák közé tartozik, amelyeknél a lemma és palea szorosan tapad a caryopsishoz.

Ez a botanikai jellemző fontos az árpa maláta- és sörgyártási hasznosítása szempontjából. A pelyvának bizonyos szerepe van a malátázásnál. A fel-

dolgozás során védi a coleoptilt és így egyenletesebb csírázást biztosít. Az árpahéj jó szűrőágyat képez a malátafőzést követően a cefre szűréséhez a sörgyártás során. Bár a pelyva tapadásának fontossága az árpa söripari feldolgozása szempontjából jól ismert, kevés kutatásról számoltak be a héjcariopsis összetapadás kialakulásával kapcsolatban. A ragadós, cementáló anyag a virágzást követő 10 nap után jelenik meg és eredményezi a glumák tapadását a pericarpiumhoz. A ragadós anyag termelését általában inkább a caryopsisnak tulajdonítják, mint a glumáknak. Gaines és mtsai (1985a) a cementáló réteg keletkezésének és szerkezetének vizsgálata érdekében ultrastrukturális és citokémiai vizsgálatokat vezetett be.

A cementáló anyag már a virágzást követő 2. napon megjelent a felületen, mielőtt még fizikai érintkezés jött volna létre a caryopsis és a héj között. A cementáló réteg vastagsága növekedett a szemfejlődés során. Az anyagot kizárólag a pericarpium epidermis választja ki, mivel a héjban nem mutatható ki cementáló anyag, mielőtt létrejönne a héj-pericarpium kapcsolat. A citokémiai tesztek fehérjére és szénhidrátra negatív eredményt adtak. Az érett szemekben a cementáló réteg vastagsága igen eltérő lehet, 130-680 nm között változhat. A cementáló réteg jellegzetes morfológiával rendelkezik, finom lamelláris szerkezetű. A cementáló réteg és a héj közötti kapcsolódás szabályos, jól körülhatárolt, míg a pericarpium és a cementáló réteg között szabálytalan. Ha a héjat a caryopsistól mechanikai úton választják el, akkor általában a pericarpiumhoz tapadó cementáló réteg maradványok észlelhetők.

D. A kukoricaminták őrleményei durva- és finom frakciójának szerkezete Stenvert-féle keménységmérővel történt aprítás után

Izogén kukorica vonalak (keménység szempontjából), valamint kereskedelmi kukoricahibridek párjait Stenvert-féle keménységmérővel aprítottuk, majd szitálással durva (>0,710 mm) és finom (<0,500 mm) frakciókra bontottuk (Pomeranz és Czuchajowska 1985). A kukoricaminták olajtartalomban kismértékben különböztek. A kemény kukoricamintákból származó durva frakciók szabálytalan alakúak, éles törésfelülettel rendelkeznek, míg a puha kukoricából előállítottak lekerekítettek voltak. A kemény kukoricákból több durva frakció keletkezett és kevesebb olajat tartalmazott, mint a puha kukoricamintákból. Négy kukoricafajtánál reciprok arányt találtak a durva és finom frakciók olajtartalma között. A vizuális megfigyelés, kis nagyítású fénymikroszkópon végzett vizsgálatok és részben az elektronmikroszkópos vizsgálatok lényeges különbségeket fedtek fel a törések mértékében és módjá-

ban. A kemény szemeknél a durva frakcióban lévő sejtek nagymértékben sértetlenek voltak, tartalmuk nem volt változásoknak kitéve. A puha szemek durva frakcióiban sok sérült sejtet lehetett találni és sejtbelsőből kiszabadult részeket. Feltételezték, hogy a puha kukoricák durva frakcióiban a fehérjemátrix és a keményítőszemcsék abszorbeálják a csíraolajat és így szerepük van a rossz eltarthatóságban (avasodás).

E. Búza penészesedés

A penésszel fertőzött búzákat Bechtel és mtsai (1985) tanulmányozták fény- és elektronmikroszkópia, hisztokémia, poliakrilamid-gél-elektroforézis (tartalék fehérjék), csírázási tesztek és penészek tenyésztése igénybevételével. A penész igen agresszív támadó, amely lebontja a keményítőszemcséket a tartalékfehérjéket és a sejtfalat. Preferenciát mutatott az aleuron és pericarpium szövetekkel szemben, de a hifákat meg lehetett találni a teljes endosperm keresztmetszetben. A csíra védettnek tűnt a fertőzéssel szemben, kivéve a nagymértékben megtámadott szemeket. Ugyanakkor azonban a kismértékben fertőzött szemek látszólag sértetlen csírái csökkentett csírázási erélylyel rendelkeztek. Behatóbb vizsgálat a scutellum és a csíratengely extenzív inváziójáát fedte fel, jelezve egyben az áztatás során a penészek fejlődésének újraéledését.

A PROLAMINOK JELLEMZÉSE

A. Zabfajták jellemzése a prolamin fehérjék poliakrilamid-gél-elektroforézisével, valamint nagyhatékonyságú folyadék kromatográfiájával (HPLC)

Lookhart és Pomeranz (1985a) 14 zabfajta (Avena) prolamin fehérjéit vizsgálta poliakrilamid-gél-elektroforézissel (PAGE) és nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával. Általánosan megállapítható, hogy a PAGE, ill. HPLC spektrumok komplexitása nőtt a diploid (5 fajta) fajtáktól a tetraploid (4 fajta), majd hexaploid fajták (5 fajta) felé haladva. A PAGE a fajták differenciálásában hatákonyabbnak bizonyult, mint a HPLC.

B. Zabfajták azonositása a PAGE, valamint a reverz fázisú HPLC kombinálásával

Az Egyesült Államokban termesztett 23 zabfajta prolaminjait extrahálták, majd a PAGE technikával kapott spektrumokat elemezték (Lookhart 1984). A minták a 7 legjobb termesztésben levő zabfajtát képviselték mind az öt zabtermelő államból, Iowából, Minnesotából, Észak-Dakotából, Dél-Dakotából és Wisconsinból. A tíz fajtát három csoportba lehetett sorolni. Minden egyes csoport tagjai azonos elektroferogrammal rendelkeztek és nagyon hasonló pedigrével. A prolamin extraktokat ugyancsak vizsgálták reverz fázisú HPLC-vel. Az utóbbiaknál kapott kis különbségek biztosabbá tették az egyes csoportokon belüli differenciálást.

C. Különböző módon műtrágyázott és kénszegény talajokon Ausztráliában és az USA-ban termesztett búzák gliadin spektrumának vizsgálata PAGE- és HPLC-technikával

Egyes ausztráliai és angliai kutatások azt jelezték, hogy a megfelelő búzaminőség feltétele a kielégítő kénellátás. A kísérleteket részben víztenyészetekben, homoktenyészetekben és részben kénszegény talajú kísérleti földeken végezték. A gabonamagvakat, amelyek kéntartalma 0,12% alatti, illetve a nitrogén-kén aránya (N/S) 17 feletti volt, kénhiányosnak minősítik (Moss és mtsai 1981).

Az USA-ban kénhiányos területként tartják számon a hüvelyes termesztés szempontjából Idaho és Washington állam egyes területeit. Ezen talajok egy részén a kéntrágyázás érezhető hatással volt a búza terméshozamára. A kénhiány létrejöttét és a kéntrágyázás szükségességét a talaj szervesanyag tartalmának általános csökkenésére, a koncentrált tiszta nitrogén műtrágyák használatára, a nagy műtrágya adagokra és a nagy terméshozamú fajták talajtápanyag (kén) szegényítő hatására vezetik vissza.

Lookhart és Pomeranz (1985b) kísérletsorozatot indított a nitrogén- és kénműtrágyázás hatásainak vizsgálatára a HPLC, ill. PAGE búza-gliadin spektrumokra olyan talajokon, amelyeken a nitrogén- és kénműtrágyázás befolyásolta a búza hozamokat.

A Washington államban, valamint Ausztráliában különböző kén- és nitrogénellátás mellett termesztett búzák gliadinjait PAGE és HPLC segítségével vizsgálták. A kénszegény, de nitrogénműtrágyázott talajokon termesztett búzák gliadin spektrumában a 73-as mobilitású sáv nagyobb intenzitású volt,

mint az összehasonlító mintában. Az ausztráliai minták közül azok, amelyek eltérően reagáltak a szemikvantitatív kénhiány teszteknél, eltéréseket mutattak a PAGE, ill. HPLC spektrumban is. A kénszegény, de kénnel trágyázott talajon termesztett búzák gliadinjai a nagy mobilitású sávokban nagyobb, míg a kis mobilitású sávoknál kisebb intenzitást mutattak, mint a megfelelő, de kénnel nem trágyázott búzák gliadinjai. A HPLC vizsgálatnál a 20—25 perc tartományban eluálódó frakciók csúcsai voltak kisebbek, míg a 43—55 perces intervallumban nagyobbak. Ezen búzák funkcionális (sütőipari) sajátságairól más helyen számoltunk be (S h o g r e n és mtsai, 1984).

A GABONAMAGVAK FIZIKAI TULAJDONSÁGAI

A. Az alakfelismerési technika alkalmazása a gabonamagvak vizsgálatában

Az alakfelismerésen alapuló osztályozási rendszer az N-dimenziós teret olyan részekre osztja szét, amelyek mindegyikéhez egy-egy osztály rendelhető. Az elválasztó felületek gyakran hipersíkok vagy "diszkriminánsfunkciók" és N-1 dimenziósak. A hipersíkot elválasztó (megkülönböztető) adatok az (N-2) dimenziós síkon egy egyenest képeznek. A legegyszerűbb megkülönböztetés a lineáris, amely az osztályozási folyamathoz N számítási lépést igényel. Azonban sokszor van szükség nemlineáris elválasztó felületekre, mivel egyes fizikai jelenségek adatai nem választhatók szét lineárisan. Az osztályozó algoritmusok rendszerint úgy vannak megtervezve, hogy bizonyos optimális kritériumokat vesznek figyelembe. A megkülönböztetést determinisztikus és sztochasztikus kritériumok szabják meg és az eredmény az N-dimenziós tér szegmentálása. Az egyszerűsített osztályozás úgy történik, hogy a sajátságokat jellemző vektor helyzetét határozzák meg a szegmentált térben.

Az alakfelismerési technika sok célra hasznosítható. A növénynemesítésben ez a technika felhasználható az osztályok és változatok közötti különbségek meghatározására, továbbá a mag-nagyság és alak egyenletességének elbírálására egy-egy termesztett fajta esetében. A minőségellenőrzésben és minősítésben objektíven hasonlíthatók össze az egyes tételek a szabvány előírásaival. A feldolgozó iparokban felhasználható idegen anyagok mennyiségének a mérésére, a termékek egyenletességének ellenőrzésére, a kereskedelmi érték értékelésére. Minden esetben ez a technika lehetőséget ad az objektív értékelésre és az állandó regisztrálásra.

Az Egyesült Államok Mezőgazdasági Minisztériuma Gabona Minősítő és Forgalmazó Kutató Laboratóriumán belül működő Mezőgazdasági Kutató Szolgálata (U.S. Grain Marketing Research Laboratory, Agricultural Research Service of the U.S. Department of Agriculture, Manhattan, Kansas) átfogó programmal rendelkezik az alakfelismerési technika alkalmazásával kapcsolatban a gabonavizsgálatokban. Néhány általános szabályt, ill. problémát találtunk az alakfelismerési modellek fejlesztésében. A különböző gabonák felismerésében alkalmazható paramétereknek elég széleseknek kell lennie ahhoz, hogy minden gabona beleférjen, de elég specifikusoknak is, hogy egy-egy gabonaféleségnél is jól használhatók legyenek. Ehhez még hozzájön, hogy a berendezés költségei és az analízis ideje is behatárolt.

Mindezek ellenére az alakfelismerési technika egy objektív, nem destruktív módszer, amely állandó regisztrálást is biztosít. A műszerezés újabb eredményei reményt nyújtanak arra, hogy kidolgozható egy automatizált és nem drága műszer. Hét gabonaféleség (kukorica, szója, rizs, cirok, árpa, zab és búza) esetére ki lettek dolgozva a jellemző adatok és vizsgálták ezek alkalmasságát és megbízhatóságát a felismerésben és értékelésben (L a i és mtsai 1984). Alkalmazták továbbá ezt a technikát a barna- és fehérrizs megkülönböztetésére és a kukoricaszemek gömbölyűségének elemzésénél.

B. Erősen eltérő éghajlati viszonyok között termesztett őszi búzák keménysége

A fehérjetartalom hatása a búza keménységére számos kutatás tárgya volt eltérő, sokszor ellentmondó eredménnyel. Ugyancsak érdeklődésre tarthat számot a szemméret (tömeg) és a termesztési körülmények hatásának a vizsgálata is.

A 15. nemzetközi őszi búza kísérletekből származó 15 őszi búzafajtát, amelyeket az USA, Európa és Ázsia 11 helyén termesztettek, elemeztek fehérjetartalomra és mérték a magtömeget, valamint keménységet (P o m e r a n z et al. 1985c). A keménységet négy módszerrel mérték: őrlési idővel, őrlési ellenállással, részecskenagyság eloszlási indexszel (PSI) és közeli infravörös reflexiós technikával (NIR). A termesztési hely hatása kifejezettebb volt a fehérjetartalomra és a magméretre, mint a fajtahatás. A fajtahatás felülmúlta a termesztési hely hatást a búza keménységére mind a négy mérési módszer esetében. A keménységparaméterek szignifikánsan korreláltak ($r = 0,67—0,85$).

Gyenge, statisztikusan szignifikáns korreláció volt a magtömeg és a PSI-érték ($r = 0,27^{xx}$), továbbá az őrlési ellenállás ($r = 0,35^{xx}$) között. Ugyanez

érvényes a NIR értékek (1680 nm-en) és a fehérjetartalom kapcsolatára (r = 0,19^{x}). A variancia komponensek arányai (σ^2_g/σ^2_e és σ^2_g/σ^2_{ge}) sokkal nagyobbak voltak a keménységre, mint a fehérjetartalomra vagy a magtömegre. Ez a viszonylag stabilis és nagy genetikai hatás bizonyítéka a keménységre viszonyítva a környezeti tényezőkhöz. Megállapítható, hogy az őszi búzák keménységét elsősorban a genotípus határozza meg, és azt kis mértékben módosíthatja a mag mérete (a keménységvizsgálati módszertől függően). A magok fehérjetartalma egyáltalában nem vagy csak kis mértékben befolyásolja a keménységet.

C. Kemény és puha búzák keverékeiben történő keménységmérés. I. rész: Nagytömegű minták

Négy módszer került alkalmazásra a keménységmérésnél: őrlési idő, őrlési ellenállás, PSI, NIR 1680 nm-en (P o m e r a n z 1985d). A módszerekkel 12 puha piros őszi búza (SRW) és 12 kemény piros őszi búza (HRW) vizsgálatát végezték el, amelyek keménységben igen eltértek. A variációs koefficiensek mind a négy módszernél nagyobbak voltak az SRW búzáknál, mint a HRW búzáknál. Kismértékű volt az átfedés a HRW és SRW minták között. A kétféle búza keverékeinek keménységét négy mintacsoporton mérték: Arkan (HRW) és Arthur (SRW) búzák laboratóriumi keverékei, ugyanezen két búza kódolt keverékmintái, amelyeket a Szövetségi Gabonafelügyelet (Federal Grain Inspection Service = FGIS) állított össze, további nyolc kódolt keverék nyolc HRW és nyolc SRW búzából összeállítva ugyancsak a FGIS által, s végül öt kereskedelmi búzából összeállított keverék, amelyek szintén HRW és SRW búzafajtákból készültek. Általánosságban megállapítható, hogy a NIR vizsgálatok eredményei lineárisan függtek a keverék összetételétől és ez a vizsgálati technika bizonyult a leghatékonyabbnak a keverékek összetételének meghatározásában. A standard szórás a négy vizsgálati módszernél többek között függött a keverési aránytól is. A keménységmérési módszerek főleg nagy mennyiségű, más osztályba sorolt búza kozzákeverésének a kimutatására látszanak alkalmasnak, különösen akkor, ha az egyes búzák keménysége ismert.

D. Búzakeverékek keménységének mérése. II. Műszer az egyedi szemek keménységének automatikus meghatározására

A nagy tömegű mintával dolgozó módszerek nem alkalmasak az egyedi szemek közötti különbségek tanulmányozására és a keverékesség kimutatására sem a legkedvezőbbek. Ilyen célokra az egyedi szemek vizsgálata az alkalmas. Az

egyedi szemek vizsgálata azonban időigényes és számos olyan tényező is befolyásolja az eredményeket, amelyek nem hozhatók közvetlen kapcsolatba az inherens keménységgel. Ehhez még hozzájárul, hogy az egyedi szemek vizsgálata nagy mintavételi hibával is együtt jár (s így nagyszámú szem vizsgálatát igényli), s gyakran az eredmények értékelése is nehéz.

Több kereskedelmi forgalomban lévő készülék ismeretes az egyedi szemek keménységének a mérésére. Ezek azonban nem alkalmasak nagy minták vizsgálatára. Továbbá nem teszik lehetővé az adatok regisztrálását és számítógépes feldolgozását.

Laboratóriumunkban olyan készüléket fejlesztettünk ki, amely automatikusan veszi fel a szemet, széttöri azt, és regisztrálja a feszültség-deformáció adatpárokat, továbbá számítógéppel az adatokat feldolgozza (L a i és mtsai 1985). Kifejlesztettük az ehhez szükséges software-t is. A folytonos, automatikus egyedi szem keménységmérő (Continuous Automated Single-Kernel Hardness Tester = CASK-HaT) 15 szemet vizsgál percenként. A feszültség-deformáció görbékből vett hat paraméter lehetővé tette 1984. évi lágy és kemény búzák sorozatvizsgálatát és értékelését. A legegyszerűbb és egyben legfontosabb paraméter a görbe első minimumának és első maximumának az aránya volt. Puha búzákra ez az érték normálisan nagyobb 0,4-nél, míg kemény búzákra kisebb 0,3-nál.

Software-t dolgoztunk ki a keverékek összetételének meghatározására a keménység alapján.

A tapasztalt készülékkezelő már vizuálisan is meg tudja különböztetni az oszcilloszkópon megjelenő görbe alapján a kemény és lágy búzákat. A CASH-HaT készülék összekapcsolva az adatértékelő software-rel 90 %-os biztonsággal adta meg a keverékek összetételét.

E. Morfológiai jellemzők alapján kiválasztott egyedi búzaszemek PAGE-gliadin spektrumának és keménységének variabilitása

Hatvan-hatvan búzaszemet, amelyek egy SRW búzát, két kemény piros tavaszi búzát (HRS) és hat HRW búzát képviseltek, háromféle módon jellemeztünk: (1) A FGIS által végzett morfológiai és látszólagos szerkezeti vizsgálat alapján; (2) műszeres keménységméréssel; (3) a gliadin fehérjék PAGE spektruma alapján (L o o k h a r t és mtsa 1985a). Huszonnégy szem morfológiai jellemzők alapján különbözött az adott fajtára jellegzetesnek tekintett értékektől. Hét magnak voltak átmeneti keménység értékei és hét szemnél a keménység érték eltért a fajtára jellegzetestől. Tizenöt szem esetében a PAGE spektru-

mok eltértek a fajtára jellemzőktől. A várható keménységtől, ill. gélelektroforézises spektrumtól való eltérések mind a morfológiailag megfelelő, mind a morfológiailag a fajtának meg nem felelő szemeknél előfordultak.

F. Kukorica keménységének mérése Stenvert-féle keménységmérővel

A kukoricakeménység-mérés számos kutatás tárgyát képezte, amelyekről újabban Pomeranz és mtsai (1984a) adtak áttekintést. E kutatások során a törékenységet, ill. a szemkeménységet sűrűségméréssel, NIR-technikával és az átlagos szemcseméret (APS) módszerrel vizsgálták négyféle kukoricaminta csoporton. A csoportok a következők voltak: keménység szempontjából izogén párok (lófogú és sima), kereskedelmi lófogú hibridek, különböző módon hőkezeléssel szárított lófogú hibridek, s végül eltérő keményítő összetételű kukoricák (waxy, nagy amilóztartalmú), továbbá fehérje-, olaj- és hamutartalomban eltérő minták. A sűrűségmérés, a NIR és az APS módszer egyaránt alkalmasak és eléggé érzékenynek bizonyultak rutin elemzésekhez.

A Culati mikrokalapácsos malomban (Kutter malom, Stenvert-keménységmérő) azt az időt mérik, amely meghatározott térfogató magőrlemény előállításához szükséges. Így mind az őrlési ellenállást (őrlési időt), mind az őrlemény lazaságát (tömörségét) — amely függ a részecskék méretétől, alakjától és ezen keresztül a keménységtől — lehet mérni.

A keménységet sűrűségméréssel és Stenvert-keménységmérővel (SHT) vizsgálták három párban (lófogú és sima) izogén vonalakon (Pomeranz és mtsai 1985a). Ezen kívül 7 minta (amelyeket 3 hibrid kereskedelmi tételekből választottak ki szemméret és alak alapján) értékelésére került sor sűrűségméréssel, SHT-vel és 1680 nm-en mért NIR adatokkal. Utóbbi mintákból még meghatározták a szemtömeget, a nedvességet, zsírt, fehérjét és hamut is.

Az SHT segítségével az őrlési ellenállást mérték, az őrleményoszlop magasságát, valamint a finom és durva részecskék arányát (szitálás után tömegméréssel vagy térfogatméréssel). A három lófogú minta nagyobb szemnagyságú volt, és kisebb mennyiségű, mint a sima szemű párjaik. A három kereskedelmi hibrid eltéréseket mutatott mind az összetételben, mind a keménységben. Egyes esetekben eltérések voltak a keménységben és összetételben a nagyság, ill. alak szerint szétválogatott mintáknál is. Mind a három esetben az alak és nagyság szerint szétválogatott csoportnál a három hibrid eltért sűrűségben, olaj- és fehérjetartalomban, továbbá a NIR-adatokban és az SHT-val kapott adatokban. Általában a gömbölyű szemek közelebb voltak a sima szemű fajták jellemzőihez, mint a laposabb szemek.

G. Kereskedelmi, szárított kukoricák törékenysége és keménysége 12,3 % és 16,3 % nedvességtartalomra beállítva

Viszonylag kevés információval rendelkezünk a kereskedelmi szárított kukoricák törékenységéről és keménységéről. Ilyen összehasonlító adatokat közöltek újabb tanulmányukban Pomeranz és mtsai (1985f).

A keménységet és a törékenységet nyolc szárított kereskedelmi kukoricamintán vizsgálták, amelyek nedvességtartalmát 12,2—12,4 %-ra, ill. 16,1—16,5 %-ra állították be. A keménységvizsgálat magába foglalta a sűrűségmérést, az őrlési ellenállást (SHT-vel mérve), az 1680 nm-en mért NIR adatokat, valamint a finom és durva részecskék arányát (SHT-vel őrölt kukoricából). A törékenységet Stein-féle vizsgálóval mérték (nyírásos aprítás), továbbá a centrifugás Wisconsin-berendezéssel és az USGMRLS gyorsítóval (amely a kukoricaszemeket oly sebességgel ütközteti, mintha kb. 30 m magasságból esnének le). Növekvő nedvességtartalom nagyobb sűrűséggel, nagyobb NIR értékekkel és hosszabb őrlési idővel (SHT) járt együtt. A kisebb nedvességtartalmú szemek törékenysége sokkal nagyobb volt. Mindkét nedvességtartalomnál a Wisconsin-készülék hatszor nagyobb törékenységet mutatott, mint az USGMRLS műszer. A nedvességtartalom nagy befolyása mindhárom keménységmérő módszernél érvényesült. A keménység és törékenység adatok közötti korreláció nagyobb volt 12 % nedvességtartalomnál, mint a 16 %-osnál. Mind a keménységmérési, mind a törékenységre vonatkozó adatok felhasználhatók a hibridek, ill. a hőkezelés okozta minőségváltozások jellemzésére.

H. A Stenvert-keménységmérőn aprított kis kukoricatételek finom és durva frakcióinak makroösszetétele

A kukoricaőrléssel foglalkozó ipar számára nagy jelentőségű kérdés a kis olajtartalmú, jól eltartható kukoricadara előállítása. A kis mintákon elvégezhető rutinvizsgálatra alkalmas módszer a kukoricák ilyen szempontból történő minősítésére érdekes lehet a nemesítők és a kereskedelem számára is. Mi 20 kukoricaminta vizsgálatát végeztük el Stenvert-keménységmérővel annak előrejelzésére, hogy mi a várható durva és finom őrlemény kihozatal (Pomeranz és mtsai 1985g).

Három kukoricahibrid tétel mindegyikéből 7-7 mintát készítettünk méret és alak szerinti szétválogatással. A csírát kézzel kivágtuk és meghatároztuk tömegét, alakját és olajtartalmát. A mintákat SHT-vel őröltük és szitálással durva ($>$ 0,710 mm) és finom ($<$ 0,500 mm) frakciókra bontottuk. Mind a kuko-

ricát, mind a kétféle őrleményfrakció olaj-, fehérje- és hamutartalmát meghatároztuk. Az őrleményfrakciókat olajtalanítás előtt és után NIR technikával (1680 nm-en) is megvizsgáltuk. A csíra százalékos aránya nem függött a szemek tömegétől. A három hibrid csíráinak olajtartalma eltérő volt. A három hibrid teljes szemei eltértek az olajtartalomban a nagyság és alak szerint szétválasztott csoportokban. A három hibridnél nem lehetett egyértelmű korrelációt kapni a csíra szemhez viszonyított százalékos aránya és a teljes szem olajtartalma között. A durva őrleményfrakció szegényebb volt hamuban, mint a finom frakció. A szem gömbölyűsége jó korrelációban volt a durva őrleményfrakció olajtartalmával. Általában pozitív lineáris korreláció áll fenn az olaj- és hamutartalom között és negatív a NIR adatok és az olaj-, illetve hamutartalom között a durva frakciónál. A kukorica keménység hatását a részecskenagyságra és az olajtartalomra az előzőekben említett nyolc szárított hibridre a vizsgálatok megerősítették.

A S t e n v e r t-keménységmérő használható a kukorica száraz őrlésekor kapott termékek hozamának, részecskenagyságának és összetételének prognosztizálására.

A RIZS KEMÉNYSÉGE ÉS FUNKCIONÁLIS SAJÁTSÁGAI

A rizsszemek keménysége a feldolgozóipar számos területén fontos. Így szerepet játszhat olyan eltérő területeken, mint a tárolás, érés, szárítás, szállítás, a szem áttetszősége, ellenállóképesség a rovarfertőzéssel szemben, feldolgozás és különösen jelentős a kis törtszem arány.

A rizspiac nagy különbséget tesz a törmelék és egész rizs között, előbbi ára csak 30—50 %-a az utóbbinak.

W e b b és mtsai (1985) kutatásokat végeztek az USA-ban termesztett rizsfajták keménység értékeiben mutatkozó variabilitás meghatározása érdekében. A vizsgálatoknál a búza, ill. egyéb gabonavizsgálatnál rutinszerűen alkalmazott módszerekkel dolgoztak. Tanulmányozták továbbá a keménység és néhány egyéb minőségi jellemző (őrlési és főzési sajátságok, feldolgozási tulajdonságok) közötti összefüggéseket.

A rizs keménységét négy módszerrel vizsgálták: őrlési idő és ellenállás, szemcsenagyság eloszlás index, NIR módszer. A nyers, barna és hántolt rizs (28 minta zömben hosszú, ill. közepes szemű) lényeges eltéréseket mutatott a vizsgált sajátságokban. Egyes keménységi paraméterek szignifikáns korrelációt mutattak a nyers, barna és hántolt rizs mintáknál, mind a három típusnál. A funkcionális sajátságok közül a kihozatalt, a fehérjetartalmat, amilózt és a lúgos duzzadási értéket mérték.

BIOKÉMIAI ÉS FUNKCIONÁLIS VIZSGÁLATOK

A. Módszer az endo- és exoproteolites aktivitás meghatározására

Új vizsgálati eljárást dolgoztunk ki a búza proteolites aktivitásának meghatározására. A módszer alkalmas mind az endo, mind az exoproteolites aktivitás érzékeny meghatározására. Kifejlesztettünk egy a sikér fehérjékből származó szubsztrátot.

Az új eljárást és szubsztrátumot alkalmazva erős proteolites hatást mértünk csírázó búza extraktját vizsgálva.

B. Gabonák jellemzése a közeli infravörös abszorpció alapján

A közeli infravörös abszorpciós sávok kémiai hátterét tanulmányoztuk. A kialakított eljárás és a hozzá csatlakozó új software igen jó minőségű abszorpciós spektrumok készítését tette lehetővé és azok jól értékelhetők voltak. A kis molekulák -- ezek között az aminosavak -- alapspektrumait vizsgáltuk annak megállapítása érdekében, hogy ezek hogyan jelentkeznek a teljes szem spektrumában.

C. Idő-függő nedvesség gradiens meghatározása kondicionált búzában elektromos módszerekkel

Négyféle gyors elektromos nedvességmérő alkalmazásával követtük a víz behatolását a búzaszembe a kondicionálás alatt (P o m e r a n z és mtsai 1984b). A vezetőképesség alapján mért nedvességbehatolási sebesség gyorsnak bizonyult a puha búzánál és hosszúnak a durva búzánál, míg közepesnek a HRW búzáknál. A szemen belüli vízeloszlás a nedvesítést követő 2—4 órán belül stabilizálódott a szemkeménységtől függően.

D. A temperálás változtatásának hatása a HRW búzák mikroőrlésekor

P o m e r a n z és mtsai (1985h) három temperálási variánst próbáltak ki 12 HRW búzafajta 100 g-os mintáinak mikroőrlésénél. A vizsgált fajták jelentősen eltértek a hektolitersúlyban, szemtömegben, fehérje- és hamutartalomban, valamint keménységben. Mind a három variációnál 15 %-os nedvességtartalmat állítottak be, majd töretés előtti kezelést végeztek. Ezek lehetővé tették, hogy 2 órán belül olyan lisztminta készüljön, amely alkalmas a makroösszetétel, az őrlési és sütési sajátságok megállapítására.

E. Egyes európai búzafajták funkcionális sajátságai Európában, ill. Kansasban termesztve

Finney és mtsai (1985) néhány európai búzafajta sajátságait hasonlították össze Európában, ill. Kansasban termesztett mintákat vizsgálva. A dagasztási sajátságokat, próbacipó-térfogatot (fehérjére számítva) bélzettulajdonságokat vizsgálták. Általában a 17 búzafajta Kansasban termesztve jobb minőségű volt, mint Európában termesztve. A 17 fajtát jellemzőik alapján négy csoportba (A, B, C és D) sorolták. A Kansasban termesztett 17 minta közül 9 fél-két kategóriával magasabb minőségű volt, mint a megfelelő Európában termesztett minták.

ÖSSZEFOGLALÁS

A közlemény áttekintést ad az Egyesült Államok Gabonaforgalmazó Kutató Laboratóriumában (U.S. Grain Marketing Research Laboratory) végzett legújabb kutatásokról. Az összefoglaló a következő területeket érinti:

— A gabonaszemek finom szerkezete.

— A prolaminok fingerprintelése poliakrilamid-gél-elektroforézissel és nagyhatékonyságú folyadék kromatográfiával (HPLC).

— A gabonaszemek fizikai tulajdonságai (keménység, acélosság, törékenység) és szerepük a minősítésben, azonosításban, valamint feldolgozásban.

— A búza biokémiai és funkcionális vizsgálata minősítési, feldolgozástechnológiai és felhasználási szempontból.

SUMMARY

This is an overview of some recent investigations from the U.S. Grain Marketing Research Laboratory. The review covers the following four areas:

I. Fine Structure of cereal grains.

II. Fingerprinting by polyacrylamide gel electrophoresis and highpressure liquid chromatography of prolamins.

III. Physical properties (hardness, vitreosity, and breakage susceptibility) of cereal grains as they relate to classification, identification, and processing (enduse properties), and

IV. Biochemical and functional studies on wheat characterization, processing, and utilization.

IRODALOM

Bechtel, D. B., Barnett, B. D., 1984: A freeze-etch, freeze-fracture study of wheat endosperm development. Cereal Foods World 29 : 498 (abstract); also Abstracts, Bot. Soc. Amer. 71, Part 2 : 18—19.

Bechtel, D. B., Kaleikau, L. A., Gaines, R. L., 1985: The effects of Fusarium graminearum Schwabe infection on wheat kernels. Cereal Chem. 62 : 191.

Feldman, M., Sears, E. R., 1981: The wild gene resources of wheat. Scientific American 244 : 102.

Finney, K. F., Heyne, E. G., Shogren, M. D., Bolte, L. C., Pomeranz, Y., 1985: Functional properties of some European wheats when grown in Europe and Kansas. Cereal Chem. 62 : 80.

Gaines, R. L., Bechtel, D. B., Pomeranz, Y., 1985b: Endosperm structural and biochemical differences between a high-protein amphiploid wheat and its progenitors. Cereal Chem. 62 : 25.

Gaines, R. L., Bechtel, D. B., Pomeranz, Y., 1985a: A microscopic study of the development of the baley cementing layer that causes hull-caryopsis adherence. Cereal Chem. 62 : 35.

Lai, F. S., Zayas, I., Pomeranz, Y., 1984: Application of pattern recognition techniques in the analysis of cereal grains. Cereal Foods World 29 (8), 507 (Paper No. 107).

Lai, F. S., Rousser, R., Brabec, D., Pomeranz, Y., 1985: Determination of hardness in wheat mixtures. II. Apparatus for automated measurement of hardness of single kernels. Cereal Chem. 62 : 178.

Lookhart, G. L., 1984: Identification of oat cultivars by combining polyacrylamide gel electrophoresis and reversed-phase high performance liquid chromatography. Cereal Foods World 29 (8), 507.

Lookhart, G. L., Pomeranz, Y., 1985a: Characterization of oat species by polyacrylamide gel electrophoresis and high-performance liquid chromatography of their prolamin proteins. Cereal Chem. 62 : 162.

Lookhart, G. L., Pomeranz, Y., 1985b: Gliadin HPLC and PAGE patterns of wheats grown with various fertilizer treatments in the USA and Australia on sulfur-deficient soils. Cereal Chem. 62 : 227.

Lookhart, G. L., Lai, F. S., Pomeranz, Y., 1985a: Variability in gliadin electrophoregrams and hardness off individual wheat kernels selected from foundation seed on the basis of grain morphology. Cereal Chem. (In press.)

Moss, H. J., Wrigley, C. W., MacRitchie, F., Randall, P. J., 1981: Sulfur and nitrogen fertilizer effects on wheat. II. Influence on grain quality. Aust. J. Agric. Res. 32 : 313.

Pomeranz, Y., Afework, A. S., Lai, F. S., 1985d: Determination of hardness in wheat mixtures. I. Bulk. Cereal Chem. 62 : 41.

Pomeranz, Y., Bolte, L. C., Afework, A. S., 1984b: Time-dependent moisture gradients in conditioned wheat determined by electrical methods. Cereal Chem. 61 : 559.

Pomeranz, Y., Bolte, L. C., Finney, K. F., Shogren, M. D., 1985h: Effect of variations in tempering on micromilling of hard red winter wheat. Cereal Chem. 62 : 47.

Pomeranz, Y., Czuchajowska, Z., Martin, C. R., Lai, F. S., 1985e: Determination of corn hardness by the Stenvert mill. Cereal Chem. 62 : 108.

Pomeranz, Y., Martin, C. R., Taylor, D. D., Lai, F. S., 1984a: Corn hardness determination. Cereal Chem. 61 : 147.

Pomeranz, Y., Peterson, C. J., Mattern, P. J., 1985c: Hardness of winter wheats grown under widely different climatic conditions. Cereal Chem. (Submitted).

Pomeranz, Y., Czuchajowska, Z., 1985: Structure of coarse and fine fractions of corn samples ground on the Stenvert Hardness Tester. Food Microstructure. (Submitted).

Pomeranz, Y., Czuchajowska, Z., Lai, F. S., 1985f: Hardness and breakage susceptibility of commercially dried corn equilibrated at 12,3% and 16,3% moisture. Cereal Chem. (In press.)

Pomeranz, Y., Czuchajowska, Z., Lai, F. S., 1985g: Gross composition of coarse and fine fractions of small corn samples ground on the Stenvert Hardness Tester. Cereal Chem. (Submitted).

Shogren, M. D., Lookhart, G. L., Pomeranz, Y., Bolte, L. C., 1984: Characterization of wheats in the USA and Australia on sulfur ferilized soils. Cereal Foods World 29 (8), 498 (Paper No. 52).

Webb, B. D., Pomeranz, Y., Afework, S., Lai, F. S., Bollich, C. N., 1985: Rice grain hardness and its relationship to some milling, cooking, and processing characteristics. Cereal Chem. (Submitted).

Fordította:

Lásztity Radomir

Kémiai Közlemények 65. kötet 1986 p. 287—303

KEMÉNY, SÖTÉT, ACÉLOS BÚZA — MIÉRT IGEN ÉS MIÉRT NEM?*

YESHAHU POMERANZ

(U.S. Grain Marketing Research Laboratory Agricultural Research Service — USDA, Manhattan, Kansas, USA)

Érkezett: 1985. július 30.

ELMÉLETI KÉRDÉSEK: BELSŐ TÉNYEZŐK, AMELYEK MEGHATÁROZZÁK A BÚZASZEM KEMÉNYSÉGÉT

Kevés olyan témakör található, amely éveken keresztül annyira ellentmondó és tisztázatlan lenne, mint a búzakeménység biokémiája. A búzakeménységet meghatározó legfontosabb tényezők között elsőként a fő összetevők (keményítő és fehérje) saját keménységét, az egyes sejtek szilárdságát és a különböző sejtek kölcsönhatását a teljes búzaszem szerkezetének kialakításában kell megemlíteni (Stenvert és Kingswood, 1977).

Minden éretlen búzaszem acélos; ahogy az érési folyamat előrehalad, egyes szemek acélosak maradnak, míg mások lisztesekké válnak. A puha búzáknál az endosperm sejteken belül a keményítőszemcsék könnyen aprítódó fehérjemátrixba vannak ágyazva, amelyet a hengerszék hengerjei könnyen felmorzsolnak, és a keményítőszemcsék tisztán szabadabbá válnak, kismértékben károsodnak. Ezzel szemben a kemény búzák endosperm sejtjei az aprításnál inkább nagyobb darabokra törnek, mintsem lisztté aprítódnának, a fehérjemátrix mellett gyakori a keményítőszemcsék sérülése. A kemény búza szemeknél tehát nagyobb a keményítősérülés mértéke és az egyes szemcsék felületén megmaradó fehérjemátrix mennyisége is nagyobb, mint a puha búzáknál (Simmonds 1971). Kent (1969) szerint, a fehérjék nagymértékben felelősek a kemény búzák endospermjének nehezebb apríthatóságáért a hengerszékeken és fontos szerepet játszanak a puha vagy kemény jelleg kialakításában. A fehérjék szabják meg, hogy az endosperm hogyan hasad az őrlés során, illetve milyen méretű és típusú részecskék keletkeznek az aprítás során. A fehérjék mechanikai tulaj-

*A Malom- és Sütőipari Kutató Intézetben tartott előadás (1985. június 3-án).

donságai együtt a keményítőszemcsék megfelelő sajátságaival kulcsszerephez jutnak a finom őrlésnél és a lisztek légárammal történő frakcionálásában. Ugyanakkor a fehérjék alapvető szerepet játszanak a kenyérkészítési folyamatban is.

Az érett búzaszem endospermje mind plasztikus, mind rideg sajátságokkal rendelkezik. Ezek egyike vagy másika többé vagy kevésbé érvényesülhet az endosperm nedvességtartalmától, illetve az aprítás módjától függően. Ha az endosperm aprítását hengerszékeken végezzük, ahol a részecskéket viszonylag kis sebességgel tesszük ki nyomásnak, úgyhogy a komprimálási idő mérhető nagyságú, akkor az endosperm plasztikus testként viselkedik és annál nagyobb mértékben dezorganizálódik, minél nagyobb a nedvességtartalma. Ez utóbbi annak a következménye, hogy a plaszticitás mértéke növekszik a nedvességtartalommal. Ha ugyanezt az anyagot egy kalapácsos malomban porítjuk, ahol a részecskék pillanatszerűen aprítódnak, a részecskék rideg testként viselkednek és a fragmentálódás mértéke nő, ha a nedvességtartalmat csökkentjük. Látszik valószínűnek, hogy a fehérje a felelős a plaszticitás, illetve a ridegség jelenségéért és kevéssé valószínű az endosperm sejtek sejtfalának (amely vékony és gyenge), illetve a keményítőszemcséknek (amelyek érintetlenek maradhatnak a fragmentálás során) a fontos szerepe.

A fehérje az az endosperm összetevő, amely megszabja, hogy az endosperm az őrlés során hogyan fog aprítódni (K e n t 1969).

B a r l o w és mtsai (1973) nem találtak fajtafüggő eltéréseket a tartalékfehérje fragmensek, ill. a keményítőszemcsék szilárdsága között. Ez utóbbi megfigyelés alapján jutottak S i m m o n d s és mtsai (1973) arra a következtetésre, hogy feltételezzék, hogy a búzaszem keménységek közötti különbségek a fehérje és keményítő közötti cementáló anyag jelenlétére vezethetők vissza. Feltételezték, hogy az adhéziót egy a keményítőszemcsét körülvevő speciális réteg biztosítja és ez adja meg a keménységben mutatkozó eltérések alapját. Ugyanakkor S t e n v e r t és K i n g s w o o d (1977) szerint nincsen szükség az adhéziós elmélet segítségül hívására a búzaszem keménység magyarázatára akkor sem, ha a különböző fajták keményítőszemcséinek és tartalékfehérje fragmentumainak szilárdsága azonos.

Ha a fehérjemátrix, mint egész, nem kontinuus, akkor az endosperm struktúrája lényegesen gyengébb lesz. Annak a mértéke, hogy az endosperm szerkezete mennyire rendezett, meghatározhatja a szem keménységét. Ez elsősorban a fehérjemátrix állapotától függ, amely az érett gabonaszemek endospermjén belül összekapcsolja az egyes részecskéket. Egy kontinuus fehérjemátrix, amely fizikailag beborítja a keményítőszemcsét, nehézzé teszi a keményítő elvá-

lasztását a fehérjemátrixtól — amint ez jellemző a kemény búzára. Egy diszkontinuus fehérjemátrix szerkezet lehetővé teszi a keményítőszemcsék könnyű elválasztását, ahogy ez a lágy búzáknál fennáll. Stenvert és Kingswood (1977) egy sor tényező hatását vizsgálta a búza keménységére, külön kiemelve az endosperm fehérjemátrix fizikai szerkezetének hatását.

A keménységben mutatkozó különbségek valószínűsítik a fehérjemátrix szerkezetének és annak a szorosságnak a hatását, amellyel a mátrix a keményítőszemcsét bevonja. A búza keménységét elsősorban megszabó tényezők genetikailag determináltak és azok közé tartoznak, amelyek befolyásolják az endosperm sejtek tartalmának kompaktságát.

GENOTÍPUSOS ÉS FENOTÍPUSOS HATÁSOK

A búzakeménység és a fehérjetartalom összefüggéseit sok kutató vizsgálta, különböző, gyakran ellentmondó eredményekkel. Ezekről Pomeranz és Miller (1982) adott összefoglalást. A legtöbb esetben a fehérjetartalomnak nincsen hatása, vagy a fehérjetartalom hatása kombinálódott (vagy módosult) a fajtahatásokkal. Symes (1965) szerint a búza keménység egy adott búza minőségi osztályt és egy fajta jellemzőt jelenthet, amit módosíthatnak a környezeti tényezők és a fehérjetartalom.

A nagy terméshozamok és egyes esetekben a kétszeri aratás az Egyesült Államok egyes részeiben a puha búzák termesztését gazdaságilag nagyon vonzóvá teszik. Ha a puha búzák sok acélos szemet tartalmaznak, gyakori az a törekvés, hogy ezeket kemény búzaként értékesítsék vagy bekeverjék a kemény búza tételekbe. Ugyanakkor azok a lágy búzák, amelyek acélosak, elfogadhatatlanok lehetnek azon malmok számára, amelyek kekszek és egyéb édesipari lisztesáruk számára állítanak elő lisztet. Mivel a szín, a szemsajátságok, a szemsúly, valamint a fehérjetartalom hasonló a puha és kemény vörös búzáknál, a két búzafélesség megkülönböztetése nehéz feladat. Az árkülönbség a kétféle búza között 0,25 $-tól 1,0 $-ig változhat bushelenként.

Miller és mtsai (1984) azt tanulmányozták, hogy a búzafajták megtartják-e jellemző inherens keménységi sajátságaikat abban az esetben, ha olyan környezetben termesztik azokat, amely nem ideális, illetve megszokott számukra. Billings, Montana, Atchison, Kansas és Lafayette, Indiana területén termesztett lágy és kemény piros őszi búzákat vizsgáltak fehérjetartalomra és keménységre. Ezenkívül egy ismert, Newton elnevezésű kemény piros őszi búzát termesztettek Kansas állam 13 helyén és ugyancsak az előbbiekben említett adatokat mérték. Nagy különbséget (átlagolás nélkül) észleltek a kemény

és puha búzák keménységében minden termesztési helyen és a termesztési helyek közötti összehasonlításban is. Az őrléshez szükséges idő azonban hosszabb volt mind a puha, mind a kemény búzákra azokon a termesztési helyeken, ahol jellemzően puha búzákat termesztenek. A Newton fajta keménysége és fehérjetartalma között nem volt szignifikáns korreláció. Kelet-Kansasban az őrlési idő általában megnőtt (jelezve bizonyos lágyulást) a növekvő csapadék mennyiséggel. Az átlagos csapadék mennyiség és az őrlési idő között 10%-os szinten szignifikáns korrelációt lehetett kimutatni. A keménység és a fehérjetartalom közötti összefüggés vagy nagyon gyenge volt, vagy nem szignifikáns.

Egy sokkal átfogóbb újabb vizsgálatsorozatnál 15 már termesztésbe került, illetve kinemesített őszi búza fajtát tanulmányoztak. Ezek a 15. nemzetközi őszi búza termesztési programból származtak és 11 helyen kerültek termesztésre az USA-ban, Európában és Ázsiában. A fehérjetartalmat, a magtömeget és a keménységet mérték (P o m e r a n z és mtsai, 1985a). A keménységet négy módszerrel határozták meg: az aprításhoz szükséges idő mérésével, az aprítási ellenállás vizsgálatával, részecskeméret eloszlási indexszel (PSI = particle size index) és az őrlemény közeli infravörös reflexiós technikával (NIR = near infrared reflectance) történő vizsgálatával. A termesztési hely hatása felülmúlta a fajtahatást a fehérjetartalomra és a magtömegre. A keménységre a fajtahatás volt nagyobb a termesztési hely hatásánál mind a négyféle keménységmérési módszernél. Minden keménységre vonatkozó paraméter erősen szignifikáns volt ($r = 0,67$--$0,85$). Gyenge, de statisztikusan szignifikáns összefüggés mutatkozott a magtömeg és a PSI érték között ($r = 0,27^{xx}$), a magtömeg és őrlési ellenállás között ($r = 0,35^{xxx}$), továbbá az 1680 nm-en mért NIR adatok és a fehérjetartalom között ($r = 0,19^{x}$). A variancia komponenseinek arányát nézve (σ^2_g/σ^2_e és σ^2_g/σ^2_{ge}) azok sokkal nagyobbak voltak a keménység paraméterekre, mint a magtömegre, illetve fehérjetartalomra. Előbbiek a genetikus tényezők nagy és tartósan érvényesülő hatására utalnak a keménység kialakításában, szemben a környezeti tényezőkkel. Megállapították, hogy az őszi búzák keménységét elsősorban a genotípus szabja meg. A szemek nagysága előbbi hatást módosíthatja (a mérési módszertől is függően). A magok fehérjetartalmának hatása kicsiny vagy teljesen elhanyagolható.

A BÚZA KEMÉNYSÉGÉNEK MÉRÉSE

Bár sok módszert használtak már a búza keménységének mérésére (S i m m o n d s 1974, M e p p e l i n k 1974, M a c R i t c h i e 1980), mind ez ideig

nincsen általánosan elfogadott objektív mérési módszer. Nem találhatunk hivatalos módszert a keménységmérésre sem az AACC (Association of American Cereal Chemists = Amerikai Gabonakémikusok Egyesülete) módszerkönyvében, sem az ICC (International Association for Cereal Chemistry = Nemzetközi Gabonakémiai Szövetség) szabványai között. Magát a keménységmérést három tényező befolyásolja: a nedvességtartalom, a hőmérséklet, valamint a gabonaszem mérete és alakja.

Arra törekszünk, hogy a hőmérséklet és nedvességtartalom hatását kalibráció segítségével ellenőrizzük. Így standard nedvességtartalomtól, illetve hőmérséklettől való eltérés esetén a tényleges adatok a kalibrációs görbék segítségével megállapíthatók. Ritka kivételektől eltekintve a hőmérséklet hatása a számításba jövő tartományban elhanyagolható: azonban ugyanez ritkán mondható el a nedvességtartalomról. Előnyben kell részesíteni azokat a módszereket, amelyeknél a szem mérete és alakja nem befolyásolja a végeredményt, arra törekedve, hogy a módszer a valódi inherens keménységet mérje, beleértve a termesztési körülmények, az érés, valamint a tárolási idő és körülmények hatását. A keménységmérés végezhető egyedi gabonaszemeken vagy sok szemből álló mintákon. Mindkét esetben a módszerek lehetnek közvetlenek, közvetettek, vagy a kettő kombinációi. A módszerek alapulhatnak behatoláson, vágáson, aprításon, törésen vagy hántoláson. Penetrométerek, aprítóberendezések, hántolók és számos egyéb berendezés használható. A mérések során vagy a behatolás mélységét, vagy az aprítás fokát, vagy az energia (erő) igényt határozzák meg. Az egyedi szemeken végzett mérések hátránya, hogy az adatok széles tartományban szórnak, és így nehéz azok értékelése. Ha szemek metszetén végezzük a mérést, akkor ehhez még hozzáadódik az anyagelőkészítés egységességének a nehézsége. Előbbi problémák csökkenthetők olyan elmés szerkezetek, műszerek alkalmazásával, amelyek nagyszámú szem (500-ig) egyedi mérését teszik lehetővé és az átlagos hatások számítását is lehetővé teszik.

Az egyedi szemeken végzett keménységmérés problémái segítették olyan módszerek kifejlesztését, amelyek sok magból álló minta vizsgálatán alapulnak, és amelyek vagy közvetlenek, vagy közvetettek. Egyesek értéke — ezek közül — kérdéses (pl. mag acélosság vagy fehérjetartalom). Mások, amelyek a felhasználó szempontjából fontos sajátságokat tükrözik, sokszor nagyon hasznosak, különösen egyes konkrét helyzetekben. A legtöbb kísérletet a direkt módszerek segítségével végezték. Ezeket négy csoportba sorolhatjuk:

— hántolás,

— erőhatás, amely módosítja a gabonaszem méretét vagy alakját,

— az őrlési idő meghatározása mikroszkópos vizsgálattal, szitálással, ülepítéssel, centrifugálással, különböző elektromos részecskeszámlálókkal,

— NIR technika segítségével.

A hántolásos és aprítottsági fok mérő eljárások mutatkoznak a legjobb előrejelzést adóknak. Összehasonlítva az egyes módszereket az egyszerűség, a különbségmérés élessége, továbbá a magméret hatása szempontjából, az állapítható meg, hogy csak az aprítottság fokának mérése felel meg minden szempontból a követelményeknek. Az őrléshez szükséges erőt a Brabender-durográfon nagymértékben befolyásolja a nedvességtartalom. Nagyobb nedvességtartalom növeli a mért erőt és ez a hatás ellentétes azzal, amit az őrlés előtti kondicionálás okoz a malomipari gyakorlatban. A durográf értékeket olyan nagy mértékben befolyásolja a nedvességtartalom, hogy azok sokszor félrevezetőek lehetnek. Megjegyezzük azonban, hogy az őrléshez szükséges energia a búzakeménység egyik alapvető paramétere. Azonban az előbbiekben említett problémák, a differenciálóképesség kicsiny volta és végül a berendezés magas ára ezt a módszert gyakorlati szempontból használhatatlanná teszi. A hántolásos eljárások nagymértékben függenek a szem alakjától és méreteitől, továbbá a maghéj tulajdonságaitól (Obuchowski és Bushuk 1980a,b).

A mi laboratóriumunkban végzett vizsgálatok során értékeltük és összehasonlítottuk a következő négy módszert: az őrlés energiaszükséglete, az aprított búza részecske nagyság eloszlása, őrlési idő és NIR technikával mért jellemzők. A Brabender keménységmérő berendezést (Blum és mtsai 1960, Paukner 1951, Chung és mtsai 1977) módosítottuk úgy, hogy alkalmas legyen 25—55 g búza őrléséhez szükséges energia mérésére és digitális kijelzéssel adja meg a mérési adatokat. A hőmérséklet, a fehérjetartalom, a szemnagyság, továbbá a termesztés helye kis hatással volt az eredményekre, de az aprításhoz szükséges energia növekedett a nedvességtartalom emelkedésével. A vizsgálat korlátozott mértékben használható fel a kemény és lágy búzák megkülönböztetésére (Miller és mtsai 1981a). Egy ehhez kapcsolódó vizsgálatnál (Miller és mtsai 1981b) automatikus Brobender-keménységvizsgálót használtak és mérték a 4 g búza őrléséhez szükséges időt. Növekvő nedvességtartalom itt is megnövelte az aprítás idejét, méghozzá nagyobb mértékben a puha búzáknál, mint a keményeknél. A módszer egyszerű, gyors (kevesebb mint 5 perc), egy alapvető félautomatikus lépést tartalmaz és nem igényel kézi mérést. A berendezés alkalmas a feldolgozás és végtermék sajátságok szempontjából lényeges különbségek megállapítására, a különböző búzafajták keménység szerinti megkülönböztetésére. A készülék ugyancsak alkalmas a nemesítők kis mennyiségű mintáinak keménység vizsgálatára úgy, hogy a szélsősé-

gesen kemény, illetve puha búzák már a nemesítési munka első fázisában kiszelektálhatók, s végül a módszer alkalmas kereskedelmi búzaminták keménységének a mérésére is. Jelentős eltérések voltak tapasztalhatók az egyes kereskedelmi búzaosztályok között (főleg a lágy, vörös, őszi búzáknál). Ez azonban a kereskedelemben nem jelent nagyon nagy problémát, mivel általában sokféle fajta keveréke kerül forgalomba.

Az előbbiekben említett négy módszert használták fel a továbbiakban olyan termesztett búzák vizsgálatára, amelyek a durum, a kemény vörös tavaszi, a puha vörös őszi, a kemény vörös őszi, a fehér, a fehér club, a fehér puha őszi búzákat képviselték (M i l l e r és mtsai 1982a). Egy-egy osztályon belül a fehérjetartalom nem befolyásolta szignifikánsan a keménységet, bármelyik módszerrel is történt a mérés. Az öntözés rendszeresen növelte a fehérjetartalmat, csökkentette az aprításhoz szükséges időt és növelte a NIR technikával mért keménységértékeket. Az aprításhoz szükséges erő mérésén alapuló vizsgálat bizonyult a legkevésbé szelektálónak. A durum búzákat a többi három módszerrel el lehet különíteni a többi búzaosztálytól. Az őrléshez szükséges idő és a NIR-értékek (1680 nm-en mérve) jól megkülönböztették a lágy és kemény búzákat. Egyik módszer sem tudta megbízhatóan szétválasztani a kemény vörös őszi és a kemény vörös tavaszi búzákat, ami arra vall, hogy nincsenek inherens nagyobb mérvű különbségek a keménységben és őrlési sajátságokban ezen két osztály között.

Meghatároztuk a keménységet a négy módszerrel sötét acélos (DHV) és sárga kemény (YH) búzafrakciókban, amelyek három kemény vörös őszi búzafajtából (mindegyik 3 termesztési helyről) és öt kereskedelmi kemény vörös őszi búzatételből származtak, amelyek acélos mag tartalma 27—63% között ingadozott (M i l l e r és mtsai 1982b). A DHV magok keményebbek voltak az YH szemeknél. Nem volt egyértelmű különbség a kereskedelmi minták őrlési értéke (sajátságai) között. Erősen szignifikáns összefüggést találtak a DHV szemek részaránya és a kereskedelmi minták keménysége között, ha az aprításhoz szükséges erőt vagy időt mérték, vagy az aprított búza NIR értékeit.

Keresve a keménységi jellemzők és a felhasználás, illetve végtermék szempontjából fontos sajátságok közötti kapcsolatot, 25 ausztráliai búzafajtát értékeltünk, amelyek erősen különböztek keménységben és fehérjetartalmuk viszonylag szűk sávban mozgott. Az őrléshez szükséges időben észlelt eltérések kétszeresen meghaladták a PSI adatok mérését (3,11 az 1,56-dal szemben). Az 1680 nm-en mért NIR-adatok középső helyet foglaltak el (1,87). A kapott lisztek sűrűsége kevéssé különbözött (szórási intervallum 1,37), míg a keményítő sérülés mértékében a szórás lényeges volt (1,97). Az ötféle jellemző

és a keménység közötti korreláció (akár közvetlen, akár közvetett mérőszámokról van szó) erősen szignifikáns volt.

A keménységmérésre kiválasztott módszer függni fog a rendelkezésre álló műszertől, a szükséges megkülönböztetés mértékétől és a búza osztályoktól, illetve típusoktól, amelyek vizsgálatra kerülnek. Kitűnő megkülönböztetés érhető el a Brabender automatikus mikrokeménység vizsgáló műszerrel. Azonban, ha rendelkezésre áll olyan NIR műszer, amely 1680 nm-en tud mérni, a puha és kemény búzák megkülönböztetése jól elvégezhető. A reflektancia mérése könnyen elvégezhető más mérésekkel együtt, mint pl. a nedvesség- és fehérjetartalom mérés.

KEMÉNYSÉG MÉRÉSE BÚZAKEVERÉKEKBEN

Négy módszert használtunk fel a búzakeménység mérésére: aprításhoz szükséges idő és erőszükséglet mérést, PSI módszert, valamint az őrölt búza NIR technikás vizsgálatát 1680 nm-en (P o m e r a n z és mtsai 1985b). A módszereket felhasználtuk 12 puha vörös őszi (SRW) és 12 kemény vörös őszi (HRW) búzafajta értékelésére, amelyek keménység tekintetében nagymértékben különböztek. A variációs koefficiensek mind a négy keménységmérési módszernél nagyobbak voltak a puha búzáknál, mint a kemény búzáknál. Kicsiny volt az átfedés az SRW és HRW búzák keménységtartománya között. Az SRW és HRW búzák keverékeinek keménységmérését négy mintacsoportban végeztük el: Arkan (HRW) és Arthur (SRW) fajták keverékei laboratóriumban előállítva: négy sorozat kódolt keverékminta, amelyeket Arkan és Arthur fajtákból a Federal Grain Inspection Service (FGIS) = az USA Mezőgazdasági Minisztériumának felügyelete alatt működő Szövetségi Gabonaminőség Ellenőrző Szolgálat állított össze; nyolc kódolt minta nyolc különböző HRW búzából és nyolc különböző SRW búzaminta, amelyeket ugyancsak az FGIS állított elő; öt kereskedelmi minta, amelyek HRW és SRW búzák keverékei voltak, és amelyeket szintén az GFIS laboratóriuma bocsátott rendelkezésünkre.

Általánosan megállapítható, hogy a NIR mérési adatok lineárisan függtek a keverékek összetételétől és hatásosan voltak alkalmazhatók a HRW-SRW búzakeverékek összetételének megállapításánál. A standard meghatározási hiba eltérő volt a négy módszernél és függött a HRW : SRW arányoktól. A keménység vizsgálati módszerek alkalmasnak bizonyultak másik osztályba tartozó búzák nagymértékű hozzákeverésének a kimutatására, különösen akkor, ha a felhasznált tiszta búzafajták keménységére vonatkozó adatok rendelkezésre állottak. A sok szemből álló minták vizsgálata kevés információt ad az egyes szemek

keménysége között mutatkozó eltérésekről és kevéssé használható a keverék összetételének becslésére. Ilyen esetekben az egyedi szemek vizsgálatán alapuló eljárások használhatók. Egyedi szemek vizsgálata azonban időigényes és számos tényező befolyásolja, amelyek az inherens keménységgel kapcsolatosak. Ehhez még hozzájön, hogy az egyedi szemek vizsgálatánál a mintavételi hiba is fokozott mértékben jön számításba (s így nagyszámú szem vizsgálatát igényli), továbbá gyakran nehéz a kapott eredmények interpretálása.

Több kereskedelmi forgalomban levő műszer ismeretes egyedi szemek keménységmérésére. Ezek a készülékek azonban nem alkalmasak nagyszámú mag gyors vizsgálatára. Továbbá legtöbbször nincsenek ellátva megfelelő számítógépes kiegészítő tartozékokkal. Mi mostanában fejlesztettünk ki egy készüléket, amely automatikusan méri az egyedi szemeket törve a feszültség-deformáció értékpárokat és számítógépesen értékelve az adatokat (L a i és mtsai 1985). Kifejlesztettük az adatok feldolgozását és értékelését szolgáló software-t is. Folyamatos automatikus egyedi szem keménység vizsgáló műszert (CASK-HaT = Continuous Automated Single-Kernel Hardness Tester) fejlesztettünk ki, amely méri a feszültség-deformáció kapcsolatot az egyedi szemek törése során 15 szem/perc sebességgel. A feszültség-deformáció görbéből mért 6 paraméter lehetővé tette az 1984. évi termésből származó puha és kemény búzaminták keménység mérését. Az egyik ilyen fontos paraméter az első görbecsúcs előtti hullámvölgy és az első görbecsúcs magasságának a hányadosa volt.

A puha búzák esetében ez az arány általában 0,4 felett van, míg a kemény búzáknál értéke kisebb 0,3-nál. Számítógépes software-t alakítottunk ki az adatok regisztrálására, feldolgozására és a keverék összetételének számítására. Egy gyakorlott készülékkezelő már vizuálisan is különbséget tud tenni a puha és a kemény búzák feszültség-deformáció görbéi között a digitális oszcilloszkóp segítségével. A CASK-HaT műszer, kombinálva az adatfeldolgozó software-rel, kilencven százalék feletti pontossággal határozta meg a HRW és SRW búzákból álló keverékek összetételét.

Egy további vizsgálatsorozatban 60 búzamagot, amelyek egy SRW, két HRS és hat HRW búzafajtából származtak, háromféle módon jellemeztünk: a) az FGIS segítségével, ahol morfológiai és textúra jellemzők alapján vizsgálták a mintát, b) műszeres keménységmérés alapján, c) a gliadin fehérjék poliakrilamid gélelektroforézises (PAGE) vizsgálata alapján (L o c k h a r t és mtsai 1985).

Huszonöt mag különbözött a morfológiai vizsgálat alapján a jellegzetes fajtasajátságoktól. Hét mag közbenső keménységi jellemzőkkel rendelkezett és hét eltérő keménységű volt a fajtára jellemző értékektől. Tizenöt magban a PAGE spektrum eltéréseket mutatott a nagyobb átlagmintából készült spekt-

rumhoz képest. Eltérések a várható keménységtől, illetve PAGE spektrumtól elõfordultak mind a két morfológiai csoportban.

JELENTÕSÉG A MALMI FELDOLGOZÁSBAN ÉS A SÜTÕIPARBAN: A GYAKORLAT

Különbséget kell tennünk két olyan terméktípus között, amelyekhez búzát használnak fel. E helyen nem foglalkozom a durum búzák keménységével. A keménység azért érdekes számunkra, mert a keksz és egyéb édesipari lisztesáruk készítéséhez kis fehérjetartalmú puha búzákból készült liszt szükséges, amelynek jellegzetes részecskenagyság elosztása van és nem jellemzõ rá a keményítõsérülés. Mindezek folytán azok számára, akik puha búzából kekszlisztet készítenek, a keménység kérdése igen fontos.

A kenyérlisztnél a keménység szintén fontos, de nem tekinthetõ kritikusnak. Több okot is fel lehet sorolni, hogy miért fontos a búza keménysége a kenyérgyártó számára. A malmi feldolgozás elõtti kondicionálás, a liszthozam és minõség függ a gabonaszem keménységétõl. Azonban a keménység nem az egyedüli tényezõ, amely a kondicionálás feltételeit megszabja. Vannak egyéb tényezõk is, mint például a nedvességtartalom, a magok mérete, a fehérjetartalom és a mag elõélete. A keménység a malmi feldolgozásban fontos tényezõ a technológia teljes terjedelmében, kezdve az aprítástól a szitálásig stb. Végül a keménység fontos a semolina és farina gyártásnál.

M o s s és mtsai (1980) hat búzát, illetve õrleményüket vizsgálták tapogató elektronmikroszkópiával (SEM = scanning electron microscopy). Az endosperm (liszt) elválasztása a héjtól (korpa) szorosan függött a magok hasadási módjától. Jó tisztítást és nagy liszthozamot akkor lehet elérni, ha a hasadás intercelluláris. Ha a hasadás az endosperm sejtek tartalmán keresztül megy végbe, akkor az endosperm részecskék több héjat fognak tartalmazni. A hasadás természetét a keménység határozza meg.

A kemény búzában az összefüggõ kontinuus fehérjemátrix körülveszi a sejttartalmat, egy gyenge zóna keletkezését vonja maga után a sejtfal és a sejttartalom között. Ennek következtében intracelluláris hasadás jön létre. Ezt követõen a sejttartalom mint egy egységes részecske tud viselkedni, s így a teljes sejttartalom elválasztható a héjtól a malmi õrlésnél alkalmazott nyíróerõkkel. Az erõhatás egy része a héjat aprítja kisebb részecskékké. A puha búzában a levegõbuborékok és a fehérjemátrix diszkontimitásai a sejtet törékennyé teszik. A nyíróerõ hatás nem irányul visszafelé és a héjra, hanem áthalad a sejtbelsõn és azt jól elválasztja a héjtól. Az õrlés elõtti nedvességtartalom növelés az intracelluláris hasadás irányában hat. Megállapítha-

tó, hogy a keménység szabályozásával befolyásolható a tisztítási folyamat, illetve a héj aprítottsági foka is. A keménységet viszont a nedvességtartalom befolyásolja, és ez képezi alapját a kondicionálásnak.

Egy újabb közleményben (Anon 1977), alapozva az előbb leírtakra, a keménységre és az optimális nedvességtartalomra a különféle búzatípusokra jellemző adatokat közölnek. A keverékösszeállítás és az őrlés közötti pihentetési időtartamot befolyásoló tényezők között találhatók a következők: kezdeti nedvességtartalom, fehérjetartalom és szemkeménység. A nedvességtartalom növekedése 8%-ról 12%-ra, a pihentetési időt harmadára csökkentheti, mivel a kisebb nedvességtartalmú szemek vízfelvevő potenciálja sokkal nagyobb, és így a vízfelszívódás is sokkal gyorsabb. A nagyobb fehérjetartalom a vízbehatolás sebességét csökkenti. Ez a fehérjék nedvességmozgást fokozó hatásával függ össze, egyrészt a fehérje nagy vízkötőképessége, másrészt a rendezettebb struktúra miatt. Ez utóbbi magyarázza a keménység hatását is (Anon 1977).

Meuser és Reimer (1977) tanulmányozta az őrlési és sütési tulajdonságok indirekt befolyásolásának lehetőségeit. Előbbi szerzők a lisztszemcsék méretének, szerkezetének és összetételének hatását tanulmányozták. Ezt követően vizsgálták a nyersanyag minőségének hatását a különböző kemény búzákból készült lisztek részecskéinek a szerkezetére, továbbá a lisztek technológiai sajátságai változtatásának lehetőségét az őrlési paraméterek változtatása révén.

A búza keménysége fajtajellemző, amely megszabja az őrlési termékek részecskenagyság eloszlását (Meuser és Klingler 1977). Általában a puha búzák sima, míg a kemény búzák fogós liszteket adnak. A kemény búza inherens sajátsága, hogy semolina és farina készíthető belőle, sok esetben fontos. A részecskenagyság eloszlás tartománya mindig szélesebb kemény búzáknál, mint a puháknál. A szoros kapcsolat a fehérje és keményítő között a kemény búzákban egyben azt is eredményezi, hogy az őrlemény részecskéi összetételüket tekintve homogénebbek, mint a puha búzáknál. A puha búzák igen intenzív mechanikai megmunkálása az őrlésnél nagymértékben megnövelheti a vízfelvevőképességet, ami fontos a sütőipar szempontjából. Általában kívánatos, hogy a részecskenagyság a 40—90 mikronos tartományba essék. Az őrlési folyamat ennek megfelelő módosítása és az ebből eredő részecskenagyság változás nem ellensúlyozhatja a takarmánybúzák kisebb sütőipari értékét (Meuser és Klinger 1977).

A keménység a sütőipar szempontjából lényeges a keményítősérülés mértéke miatt is. Sokkal könnyebben megy végbe a keményítősérülés, mint a puha búzá-

ban. Ha a kenyértészta fermentációnál a búzaliszt a fő erjesztő cukorforrás és nincsen cukor hozzáadás, a keményítősérülés mértéke kritikus lehet. A keménység és ezzel összefüggésben a részecskenagyság és keményítősérülés fontos a teljes vízfelvevőképesség szempontjából is; egyes országokban nem korlátozzák a kenyér nedvességtartalmát. Minél nagyobb a keményítősérülés, annál nagyobb a vízfelvétel, ami kihathat a frisseségre, ill. öregedésre is. A vízfelvétel sebességét is befolyásolja a részecskenagyság. Lágy búzák lisztjénel ez gyorsabb. A keménység kapcsolatba hozható a búzaszemek fertőződésével is (törött szemek) és a porképződéssel is.

Yamazaki és Donelson (1972) negatív korrelációt talált a kekszek térfogata és átmérője között laboratóriumban őrölt puha búzákból kapott lisztekkel végzett kísérletek során. A kekszek térfogata negatív korrelációban volt az átmérővel a sima és fogósra őrölt liszteknél is. Az egyes lisztek közötti eltérések kapcsolatba hozhatók a búzák keménységével és törékenységével.

Miután áttekintettük azokat az eseteket, amikor a keménység fontos lehet, most néhány szót ejtünk azokról az esetekről, amikor az étkezési búzáknál a keménység nem játszik lényeges szerepet. Zeleny (1978) áttekintést adva a búzaminőségről, megállapítja, hogy szokásosan a kenyérliszteket kemény búzából őrlik, amelyek nagy fehérjetartalmat és megfelelő sikért adnak. A búza keménysége fontos a gyakorlati kereskedelemben és minősítésben (Miller és mtsai 1982). Ausztrál búzák belső értékét a relatív keménység és szívósság alapján értékelték (Anon 1982). Általában elfogadott az a nézet, hogy a sötét, kemény és acélos (DHV) szemek több fehérjét tartalmaznak, mint a sárga szemek. Bár az általában igaz elég gyakori, hogy egy sárga búzaminta szemei több fehérjét tartalmaznak, mint egy másik sötét, kemény búza szemei. Pomeranz és mtsai (1976) 14 kereskedelmi és 6 tiszta kemény vörös őszi búzaminta értékelését végezték el laboratóriumi sütési próba segítségével. A vizsgált minták jelentősen eltértek fehérjetartalomban és az acélos szemek arányában, valamint a sárga szem tartalomban. Továbbá a 6 mintát szétválogatták sötét és sárga szemekre és ezeket külön is megvizsgálták. A különválasztott acélos szemek több fehérjét tartalmaztak és nagyobb térfogatú próbacipókat adtak. Ha azonban az adatokat azonos fehérjetartalomra vonatkoztattuk, akkor a sárga és acélos szemek közötti különbség erősen lecsökkent. A kereskedelmi mintákban az acélos szemek aránya erősen korrelált a fehérjetartalommal, a vízfelvevőképességgel és a próbacipó térfogattal. Ugyanakkor a parciális korreláció az acélos szem részarány és a cipótérfogat között (ál-

landó fehérjetartalomra vonatkoztatva) igen kicsiny volt (r= 0,219). A fehérjetartalom és a térfogat korrelációja szoros volt (r = 0,901).

Megállapítható, hogy a kereskedelmi mintáknál inkább a fehérjetartalom, mint az acélos szemek aránya a meghatározó a sütőipari minőség szempontjából. Vagyis a keménység nem megbízható jelzője a fehérjetartalomnak: sokkal jobb, megbízhatóbb és egyszerűbb módok vannak a fehérjetartalom meghatározására. A keménységet nem a fehérjetartalom szabja meg. A keménység önmagában még nem elegendő a malmi érték megadásához. Végül a keménység nem szabja meg a sütőipari minőséget. Néhány, Európában és az USA-ban termesztett igen gyenge minőségű búza kemény, sötét és acélos. A fehérjeminőséget a fajta befolyásolja és bizonyos mértékig a környezet. De ugyanakkora eltérés lehet a tavaszi és őszi búzák között.

A gazdaságossági tényezők jelentőségének fényében és a próbasütés minősítés jelentősége alapján a minősítésben -- beleértve a fajták elutasítását is -- a következőket vizsgáltuk:

a) Milyen mértékben befolyásolja a keménység a keményítősérülést és a fermentációhoz rendelkezésre álló cukormennyiséget?

b) Van-e eltérés a puha és kemény búzák fehérjeminősége között a sütőipar szempontjából?

c) Befolyásolja-e a Rapid-Mix-Test eredményeit a keménység, a keményítősérülés és a fermentálható cukor függetlenül a fehérjemennyiségtől és -minőségtől (P o m e r a n z és mtsai 1984).

A Rapid-Mix-Test alapján a sütési próbákat két puha és három kemény búzából származó lisztekkel végeztük. A búzafajtákat egy helyen termesztettük, illetve az egyes fajtáknál eltérő termesztési helyről származó mintákat hasonlítottunk össze (hatot-hatot). A maltóztartalom, amikor mérték és a sérült keményítő mennyisége mindig kisebb volt a lágy búzák lisztjében, mint a kemény búzák lisztjében. A különbséggel együtt járt a kemény búzából származó lisztek nagyobb vízfelvevőképessége. A szabványos Rapid-Mix-Test segítségével vizsgálva a puha búzák lisztjei kisebb kenyértérfogatot adtak, mint a kemény búzák. A receptúra olyan módosítása, amely a cukoradagolást növelte, jobban segítette a puha búzák lisztjeiből készült próbacipók térfogatának a növekedését. Ha a receptúrában a cukoradagolást optimálták, a puha búza térfogatpotenciálja hasonló nagyságú volt, mint a kemény búzáké azonos fehérjetartalomra számítva. Az adatok azt bizonyítják, hogy a nagyobb keményítősérülés a lisztben (7%-tól 12%-ig) vagy a megnövelt cukoradagolás (1%-tól 2,5%-ig) olyan sütőipari érték adatokat szolgáltathat, amelyek egy objektívebb összeha-

sonlítást tesznek lehetővé a kemény és puha búzák sütőipari értékéről mind a nemesítési programok, mind a kereskedelmi minősítés során.

A vizsgálatokból két következtetés vonható le:

a) A kemény búzák őrlésénél fellépő nagyobb keményítősérülés megfelelő fermentálható cukorszintet biztosít a lisztfehérjék térfogatpotenciáljának teljes érvényesüléséhez.

b) Ha a térfogatnövekedést 1% fehérjenövekedésre számítva vizsgáljuk, mint a fehérjék funkcionális minőségét jellemző számot, akkor nem találunk lényeges különbséget a puha és kemény búzák feherjéi között, bár a vizsgált kemény és lágy búzafajtákon belül világos eltérések voltak tapasztalhatók.

A puha búzák térfogatpotenciálja aktiválható megfelelő cukoradagolással. Átfogóbban tekintve a kérdést, a cukoradagolás nem helyettesítheti teljes mértékben a keményítősérülés hatását (pl. a vízfelvevőképességnél). Továbbá a kemény búzák inherens őrlési sajátságai (reagálás a kondicionálásra, könnyű szitálhatóság, liszthozam) kívánatos jellemzői az átmeneti keményégű búzafajtáknak. Az egyéb még figyelembe veendő tényezők közül megemlíthető az intenzívebb héjbarnulás és a kedvezőtlenebb tészta sajátságok nagy cukoradagolásnál.

Világos, hogy a lágy búza fehérjéi, állandó fehérje bázison számolva, funkcionális sajátságaikat tekintve nem rosszabbak, mint a kemény búza fehérjéi. Így, ha gazdasági előnyök szólnak a puha búza termesztése mellett (pl. a nagyobb terméshozam miatt), akkor ezek is jól felhasználhatók, ha a kisebb keményítősérülés hatását cukoradagolással kompenzáljuk.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az összefoglaló tanulmány a következő témaköröket taglalja: a) a búza keménységét meghatározó főbb tényezőket; b) a különböző genotípusos, ill. fenotípusos hatásokat, beleértve a fehérjetartalmat; c) a búzakeménységmérés módszereit, beleértve az egyedi szemek és nagyobb számú szemből álló minták vizsgálatát; d) a búzakeverékek keménységmérésének lehetséget útjait és végül e) a keménység jelentőségét a malom- és sütőipari gyakorlatban.

SUMMARY

This is a review of studies on
I. THEORY: Intrinsic factors which govern wheat hardness.
II. Genotypic and phenotypic effects, including the role of proteins.

III. Measurement of wheat hardness — in bulk and in single kernels.
IV. The determination of hardness in wheat mixtures.
V. The significance of wheat hardness in milling and baking — PRACTICE.

IRODALOM

Anon, 1977: The importance of conditioning Australian wheat for milling. Wheat Australia 10 (5): 2—3.

Anon, 1982: 35th Annual Report, Bread Research Institute, Australia, p. 13.

Barlow, K. K., Buttrose, M. S., Simmonds, D. H., Vesk, M., 1973: The nature of the starch-protein interface in wheat endosperm. Cereal Chem. 50 : 443.

Blum, P. H., Panos, G., Smith, R. J., 1960: Measurement of hardness of barley and malt with the Brabender Hardness tester. II. Modification during malting. Proc. Am. Soc. Brewing Chem. 1960. Ann. Mtg. 25.

Chung, C. J., Clark, S. J., Lindholm, J. C., McGinty, R. J., Watson, C. A., 1977: Comminution parameters for wheat hardness measurement. Proc. Am. Soc. Agr. Eng. 20 : 375.

Donelson, D. H., Yamazaki, W. T., 1972: Soft wheat flour particle size analysis by integrated sieve and Coulter Counter procedures. Cereal Chem. 49 : 641.

Kent, N. L., 1969: Structural and nutritional properties of cereal proteins. In: Proteins as Human Food. R. A. Lawrie, Editor. Butterworths, England, p. 280.

Lai, F. S., Rousser, R., Brabec, D., Pomeranz, Y., 1985: Determination of hardness in cheat mixtures. II. Apparatus for automated measurement of hardness of single kernels. Cereal Chem. In press.

Lockhart, G. L., Lai, F. S., Pomeranz, Y., 1985: Variability in gliadin electrophoregrams and hardness of individual wheat kernels selected from foundation seed on the basis of grain morphology. Cereal Chem. In press.

Macritchie, F., 1980: Physicochemical aspects of some problems in wheat research. In: Adv. Cereal Sci. Technol., Y. Pomeranz, ed. pp. 271—326. Am. Assoc. Cereal Chem., St. Paul, MN.

Meppelink, E. K., 1974: Untersuchungen über die Methodik der Kornhartebestimmung bei Weizen. Getreide, Mehl, Brot 28 : 142.

Meuser, F., Klingler, R. N., 1977: Einfluss physikalischer Struktureigenschaften von Weizenmehlen auf die Teigbildung. Getreide, Mehl, Brot 33 : 57.

Meuser, F., Reimer, H., 1977: Physikalische und chemische Untersuchungen an Mehlen aus unterschiedlich ermahlenen Weizen im Hinblick auf deren Backqualitat. Die Muhle + Mischfuttertechnik 114 (13): 180.

Miller, B. S., Afework, S., Hughes, J. W., Pomeranz, Y., 1981b: Weat hardness: time required to grind wheat with the Brabender automatic microhardness tester. J. Food. Sci. 46 : 1863.

Miller, B. S., Afework, S., Pomeranz, Y., Bruinsma, B. L., Booth, G. D. 1982a: A comparison of methods for measuring the hardness of wheat. Cereal Foods World 27 : 61.

Miller, B. S., Afework, S., Pomeranz, Y., Bolte, L., 1982b: Note on the relative hardness of dark, hard and yellow hard red winter weat. Getreide, Mehl, Brot. 36 : 114.

Miller, B. S., Hughes, J. W., Afework, S., Pomeranz, Y., 1981a: Method to determine hardness and work of grinding wheat. J. Food. Sci. 46 : 1851.

Miller, B. S., Pomeranz, Y., Afework, S., 1984: Hardness (texture) of hard red winter wheat grown in a soft wheat area and soft red winter wheat grown in a hard wheat area. Cereal Chem. 61 : 201.

Moss, R., Stenvert, N. L., Kim, K., 1980: The relationship between wheat microstructure and flour milling. Scanning Electron Microscopy 613.

Obuchowski, W., Bushuk, W., 1980a: Wheat hardness: comparison of methods of its evaluation. Cereal Chem. 57 : 421.

Obuchowski, W., Bushuk, W., 1980b: Wheat hardness: effects of debranning and protein content. Cereal Chem. 57 : 426.

Orth, R. A., 1976: Determination of kernel hardness of Australian wheats by a rapid grinding procedure. Aust. J. Exp. Agr. Animal Husb. 17 : 462.

Paukner, E., 1951: Die objektive Murbigkeitsmessung zur Bestimmung des Malzlosungsgrades. Brauwissen. 4 (9, 10, 11): 138, 171, 187.

Pomeranz, Y., Miller, B. S., 1982: Wheat hardness: its significance and determination. Proc. 7th World Cereal and Bread Congress, Prague 399.

Pomeranz, Y., Afework, A. S., Lai, F. S., 1985b: Determination of hardness in wheat mixtures. I. Bulk. Cereal Chem. In press.

Pomeranz, Y., Bolling, H., Zwingelberg, H., 1984: Wheat hardness and baking properties of wheat flours. J. Cereal Sci. 2 : 137.

Pomeranz, Y., Peterson, C. J., Mattern, P. J., 1985a: Hardness of winter wheats grown under widely different climatic conditions. Cereal Chem. Submitted.

Pomeranz, Y., Shogren, M. D., Bolte, L. C., Finney, K. F., 1976: Functional properties of dark, hard and yellow hard red winter wheat. Bakers Dig. 50 (1): 35.

Simmonds, D. H., 1971: Morphological and molecular aspects of wheat quality. Wallerstein Lab. Commun. 34 (113): 17.

Simmonds, D. H., 1974: Chemical basis of hardness and vitreosity in the wheat kernel, Bakers Dig. 48 (5): 16.

Simmonds, D. H., Barlow, K. K., Wrigley, C. W., 1973: The biochemical basis of grain hardness in wheat. Cereal Chem. 50 : 553.

Stenvert, N. L., Kingswood, K., 1977: The influence of the physical structure of the protein matrix in wheat hardness. J. Sci. Food. Agric. 28 : 11.

Symes, K. J., 1961: Classification of Australian wheat varieties based on granularity of their wholemeal. Aust. J. Exp. Agr. Animal Husb. 1 : 17.

Symes, K. J., 1965: The inheritance of grain hardness in wheat as measured by particle size index. Aust. J. Agric. Sci. 16 : 113.

Williams, P. C., 1979: Screening wheat for protein and hardness by near infrared reflectance spectroscopy. Cereal Chem. 56 : 169.

Yamazaki, W. T., 1972: A modified particle size index test for kernel texture in soft wheat. Crop. Sci. 12 : 116.

Yamazaki, W. T., Donelson, D. H., 1972: The relationship between flour particle size and cake-volume potential among Eastern soft wheats. Cereal Chem. 49 : 649.

Zeleny, L., 1978: In: Wheat a Chemistry and Technology (Y. Pomeranz, editor). Am. Assoc. Cereal Chem., St. Paul, MN. pp. 19—49.

Fordította:

Lásztity Radomir

Kémiai Közlemények 65. kötet 1986 p. 305—314

A KEVÉSSÉ ISMERT MIKROELEMEK KUTATÁSÁBAN ELÉRT FEJLŐDÉS NÉHÁNY SZEMPONTJA ÉS AZ INTERDISZCIPLINÁRIS MIKROELEM-KUTATÁS FONTOSSÁGA*

PAIS ISTVÁN

(Kertészeti Egyetem, Budapest)

Érkezett: 1985. augusztus 5.

A mikroelemek kutatásában elért fejlődés mindig igen szoros kapcsolatban állt más tudományterületek fejlődésével. Jelenleg csak három más tudományterülettel való összefüggésre szeretnénk rámutatni.

1. Mindenekelőtt az analitikai kémia területét említjük. Mikor még a negyvenes években egyetemi hallgató, illetőleg a legrégibb magyar egyetem Analitikai Kémiai Intézetének fiatal oktatója voltam, a legáltalánosabban használt analitikai kémiai módszerek érzékenysége grammonként 100 mikrogramm volt, és ezért a növényélettan tudománya csak a vas, a mangán, a cink, a réz, a jód és a molibdén fontosságának bizonyítására volt képes.

A hatvanas évek második felében kezdett elterjedni az atomabszorpciós módszer, mint a legfontosabb mikroelemek meghatározásának általánosan használt analitikai módszere. Ha az említett metodika láng-gerjesztéses változatát használjuk, a meghatározás érzékenységét grammonként 1 mikrogrammra tehetjük, azaz 2 nagyságrenddel érzékenyebb módszerrel dolgozhatunk. A neutron-aktivációs analízis, az ionforrású tömegspektroszkópia és a röntgenfluoreszcenciás eljárás, ez a három alapvető módszer alkalmas grammonként 1 nanogramm (ez újabb 3 nagyságrendet jelent) meghatározására, de bizonyos vonatkozásban mindegyik módszernek több hátránya van.

Napjainkban a legnépszerűbb, bár nagyon költséges módszer az ICP-eljárás, vagyis a plazma-gerjesztésű emissziós atomspektroszkópia [1], melynek segítségével grammonként általában 1 nanogrammot tudunk analizálni és a műszerhez kapcsolt számítógép segítségével a teljes analízis önmagában mindössze 2-3 percet vesz igénybe.

*Az MTA-MÉM Mikroelem Munkabizottsága Nemzetközi Mikroelem Szimpóziumán (1984. június 6—8.) elhangzott plenáris előadás.

1. táblázat

Mikroelemek az élőlényekben

Vegyjel	A mikroelemek átlagos koncentrációja µg/g egységben			Analitikai módszerek
	növényekben	állatokban	az emberben	
Fe	140	160	60	
Mn	630	0,2	0,3	
Cu	14	2,4	1,6	Emissziós spektroszkópia
Zn	0,6	0,3	33	
I	0,4	0,4	0,4	Spektrofotometria
Mo	0,9	0,2	0,07	
Co	0,5	0,03	0,04	
B	50	0,5	0,15	
Ni	3,0	0,8	0,15	Atomabszorpció
Cr	0,2	0,07	0,07	Neutron-aktiváció
V	1,6	0,1	0,3	
Se	0,2	1,7	0,3	Tömegspktroszkópia
Li	0,1	0,02	0,02	
Ti	1,0	0,2	0,15	ICP-spektroszkópia
As	0,2	0,1	0,2	
Sn	0,3	0,1	0,43	

Összegezve: amikor a legutóbb említett metodikákat használtuk, képesek lettünk arra, hogy néhány "új" mikroelem biológiai fontosságát bebizonyítsuk, minként azt az alábbi felsorolás mutatja: szelén, króm, kobalt, nikkel, vanádium, lítium, arzén, szilícium és ón. Később — e szimpózium keretében — több előadást is fognak hallani a titán biológiai fontosságáról, mely elemmel a legszélesebb skálán mi foglalkoztunk először a világon az utóbbi 10—15 évben.

Annak bizonyítására, hogy egy elem biológiai fontossággal rendelkezik, a legnagyobb fontosságot az analitikai érzékenységnek tulajdonítjuk. Ilyen összefüggésekről kapunk információt az 1. táblázatban.

2. Második tényezőként a molekuláris biológia fejlődését, azon belül is az elválasztási technika fejlődését kívánjuk említeni. Az utolsó 2-3 évti-

zedben mindannyian tanúi voltunk a biológia tudományos forradalmának, melynek következményeként drámai módon megnőtt a tudásunk a genetikai reprodukció törvényeiről; a fehérjék finom szerkezetéről; a hormonok és enzimek szerepéről a biokémiai folyamatokban; a szénhidrátok, a fehérjék és a zsírnemű anyagok bioszintézisének különböző részleteiről stb. Ma képesek vagyunk arra, hogy az élő sejtből különböző makromolekulákat izoláljunk, fel tudjuk deríteni azok finom szerkezetét és ezen adatbázisra támaszkodva egyre többet és többet tudunk ezen molekulák biokémiai akció-mechanizmusáról. Igen érzékeny analitikai módszerek felhasználásával képesek vagyunk arra, hogy az előbbi módon izolált makromolekulákban meghatározzuk a szervetlen alkotórészeket, bár az adott vegyületből gyakran csak 1 mg-nyi, vagy még annál is kisebb mennyiséget sikerül elkülöníteni az élő sejtből.

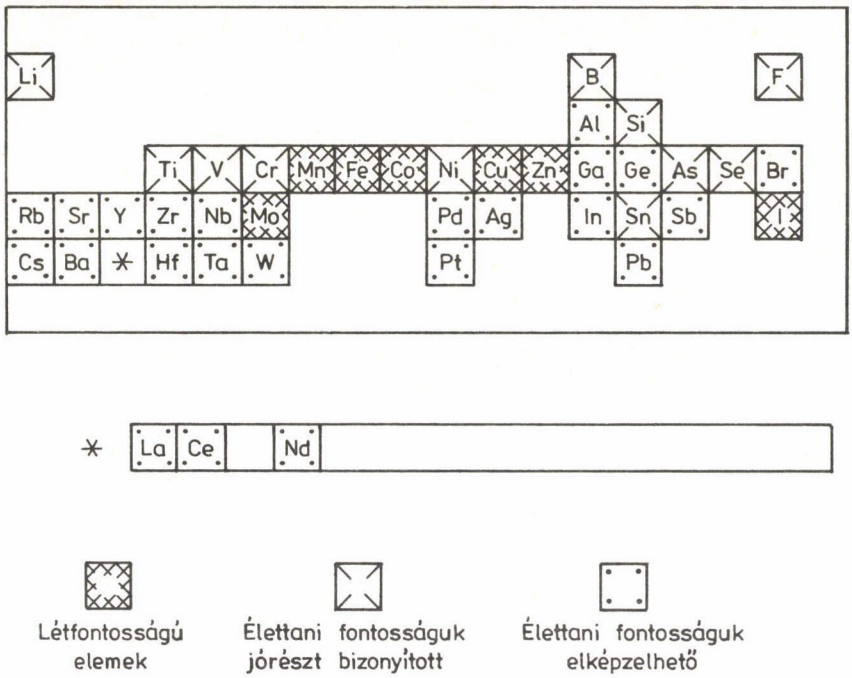
3. Harmadízben kívánok rövid említést tenni egy viszonylag új tudományterületről, amelyet szervetlen biokémiának, illetőleg bioszervetlen kémiának [2] szoktak nevezni. A tudománynak ez az új területe részben a koordinációs kémiára és a reakciókinetikára, részben a Pearson-elvhez hasonló új sav-bázis elméletekre épül.

A hetvenes években az ismert metalloenzimek számát néhány százra lehetett becsülni, ez a szám napjainkban már jóval ezren felül van. Azt is meg kell említenünk, hogy a fémionok által aktivált enzimek száma ennek sokszorosa, így a mikroelemek fontosságának tulajdonképpen "nincsenek határai".

A szerző sohasem hitte, hogy a földi evolúció során csak néhány elem kapta meg a biokémiailag fontos elem rangját, ezért arról régóta [3, 4] meg van győződve, hogy néhány éven belül — alapos és bonyolult kutatómunka eredményeként — új elemekkel egészíthetjük ki az esszenciális, vagy a biológiailag kedvező elemek körét. Ez utóbbi megállapítással kapcsolatosan az 1. ábra ad kellő tájékoztatást.

Az utolsó másfél évtizedben az esszencialitás korábbi szigorú előírásai egyébként is megváltoztak: kiderült, hogy a különböző enzimekben egyes mikroelemek egymás helyettesítésére képesek [5, 6]. Az egyik legnevesebb mikroelem-kutató, K. Schwarz egyik cikkében [7] a következőket írta: "Egy elem esszencialitását egyértelműen igazolni nehéz, de azt bebizonyítani, hogy nem esszenciális, még nehezebb!" Ilyen megfontolásokból az utóbbi évek szakirodalmában egyre gyakrabban találkozunk a "biológiailag kedvező", vagy az "esszencialitása még nincs kellően bizonyítva" kifejezésekkel.

4. A kevéssé ismert mikroelemek fontosságával kapcsolatban említést kívánunk tenni a negyedik, talán a legfontosabb szempontról. Véleményünk szerint a mezőgazdasági és az élelmiszertermelés az emberiség ismert történelmének



1. ábra. A mikroelemek élettani jelentősége

kezdete óta — tisztán kémiai szempontból nézve! — 1940-ig gyakorlatilag nem változott. Ezt követően azonban, részben a műtrágyák, a növényvédőszerek, valamint a mindennapi élet állandóan fokozódó kemizálása eredményeként az élőlények táplálékbázisa — beleértve az embert is — fokozatosan, de drámai módon megváltozott! Ebben a vonatkozásban természetesen nem az egyes elemek koncentrációjában bekövetkezett változásra kell figyelnünk, hanem sokkal inkább a különböző elemek egymáshoz viszonyított arányának megváltozása a jelentős veszély. Ennek fő oka egyébként az, hogy a legfontosabb makro-tápelemekből, mint a nitrogén, a foszfor és a kálium, a nagyobb termések biztosítása érdekében igen nagy mennyiségeket adagoltak a talajokhoz, ugyanakkor a legtöbb országban vagy nem, vagy alig fordítottak gondot a mikro-tápelemek egyidejű pótlására. A fenti okok következtében igen sok országban a tápelemek korábbi egyensúlya igen jelentős mértékben megbomlott.

Ezek a változások két veszélyes következményhez vezettek: egyrészt az esszenciális és a biológiailag kedvező elemek többsége a bioszférában kisebbségbe került, másrészt a toxikus elemek, illetőleg a biológiailag kevéssé ismert elemek szintje a korábbinál lényegesen magasabb értéket vett

fel. Ha ezeket a változásokat értékeljük, a bioszférában egyaránt találhatunk toxikussági és hiánytüneteket.

Abból a célból kiindulva, hogy helyreállítsák a megbomlott egyensúlyt, illetőleg azért, hogy növeljék a növények és az állatok termelőképességét, a mezőgazdaságban világszerte alkalmazni kezdték a mikroelemek kelát-típusú formáit. Az alkalmazás ilyen módja általában — feltéve, hogy megfelelő megfontolás után történik — nem jelent semmiféle veszélyt a bioszférára. Az olyan adagok azonban, amelyek az adott növény- vagy állatfaj számára nem mérgezőek, bekerülve a táplálékláncba, mérgező hatást válthatnak ki annak egy részére. A fentieket csak egy példával kívánom megvilágítani: a réz-szulfát használata meg tudja növelni a sertések testtömeg-gyarapodási arányát, de a nagy sertéshizlaló telepek közvetlen környékén — a víz vagy más közvetítő útján — akkumulálódó réz jelentős toxicitási veszélyt jelenthet a környezetre.

Mindannyian tudjuk, hogy a szénégetéssel működő elektromos erőművek és más ipari létesítmények jelentős mennyiségben számos olyan elemet bocsátanak ki a környezetbe, amelyeket korábban biológiailag érdektelen elemnek tekintettek, és ezek a korábbi természetes egyensúly megbontásával ismeretlen biológiai-fiziológiai hatásokat válthatnak ki.

A talajanalízis kétségkívül nagyon fontos lehet az egyes tápelemekkel való ellátottságra vonatkozó ismeretek tekintetében: mely elemek és milyen mennyiségben állnak elvileg rendelkezésre a tápláléklánc számára. Azt is tudjuk azonban, hogy a talajok teljes tápelem-tartalma csak közelítő információ, amely nem jelenti, hogy azok az elemek az élő szervezetek számára valóban hozzáférhetőek. Egy adott tápelem felvehetősége köztudomásúlag a talaj pH értékétől, a vízellátottságtól, a talaj szerkezetétől, a különböző kelátképző anyagoktól és a komplex-egyensúlyoktól, az oxigéntartalomtól, más elemek és vegyületek adott koncentrációjától és számtalan más paramétertől függenek. Ilyen megfontolásból számos talajtani és agrokémiai szakember kidolgozta a "felvehető" tápelemek meghatározására szolgáló különböző módszereket, de azt komolyan senki sem hiheti, hogy ezek minden esetben kellő pontossággal jelzik az adott ökológiai helyzetre vonatkozó valódi képet: ezek néha egészen jól használhatóak, máskor igen komoly mérési hibákkal terhesek.

Említettük a korábbiakban a pH szerepét a különböző tápelemek felvételénél. Jól ismert, hogy a szénnel és olajjal fűtött erőművekből sok ezer tonna kén-dioxid kerül a levegőbe, amely a csapadékkal kénsav formájában kerül vissza — így jön létre a savas eső —, és a talajok pH-ja ezért fokozatosan csökken. Magyarországon a talajok mangántartalma általában megfelelő és ed-

dig alig találtak mangán-toxikusságra utaló tüneteket. A savas esők következtében azonban a mangán felvehetősége és ezzel egyidejűleg a toxikusság veszélye is nagymértékben nőhet. Ugyanez a helyzet érvényes, illetőleg hasonló lehet néhány kevéssé ismert (eddig nehezen felvehető!) mikroelem esetében is!

Már említettük korábban a természet, illetőleg a bioszféra szennyeződését jó néhány, korábban "ismeretlen" elem esetében. Az első helyen jelenleg nem kívánom említeni a leginkább tanulmányozott, toxikus elemként jól ismert higanyt, ólmot, kadmiumot és arzént, hanem például a germániumot, a galliumot, a volfrámot és más ilyen elemeket, amelyek biológiai szerepéről semmit, illetőleg nagyon keveset tudunk. Az ilyen jellegű szennyeződések következményeként minimálisan megváltozik a korábbi tápelem-egyensúly, illetőleg szinergista és antagonista hatások eredményeként soha nem látott biokémiai jelenségekkel számolhatunk.

Folytatva az előbbi gondolatmenetet, fel szeretném hívni a figyelmet annak fontosságára, hogy meg kell vizsgálnunk minden olyan anyag összetételét, amely bármilyen kapcsolatban van az élelmiszerlánccal. Az így nyert analitikai kémiai adatokra támaszkodva értékelni lehet a bekövetkezett változásokat és megfontolás tárgyává tehetünk minden olyan előzetes intézkedést, amely a nemkívánatos változások elkerülésére alkalmas. Ezért elsősorban a növényt kell analizálnunk, mint a tápelem-ellátottság szempontjából legjobb választ adó "illetékest".

Ha tekintetbe vesszük az ICP-módszer már említett érzékenységét, az ilyen analízis is nagyon bonyolult. A minták összegyűjtése, a mosás módja; a száraz, illetőleg a nedves feltárás végrehajtásának körülményei, a munka során használt edényzet és a vegyszerek mind százszorosan, vagy ezerszeresen nagyobb hibát okozhatnak, mint maga az alkalmazott analitikai mérési módszer. Jelen esetben még nem is beszéltünk arról, hogy azonos ökológiai körülmények között az egyes fajták eltérő módon gyűjtik szervezetükbe ezt vagy azt az elemet. Összefoglalva: a különböző növények elemfelvétele és elemtartalma széles határok között változhat!

Ha elegendő és megbízható információval rendelkezünk a különböző növényi anyagok elemi összetételéről, akkor lehetőségünk van arra, hogy a hiányzó elemet (elemeket) pótoljuk, illetőleg az ellenkező esetben lépéseket tehetünk a toxikusság veszélyének elkerülésére. Az ilyen jellegű adatok nagyon fontosak a növények tápanyag-szükségletének biztosításában, de ezekről azoknak is kellő információval kell rendelkezniök, akik élelmiszert vagy takarmányt állítanak elő a növényi termékekből.

A növényanalízisre támaszkodva felhasználhatjuk, pontosabban fel kell használnunk ezeket az adatokat a takarmányozással és a táplálkozással összefüggő kérdések vizsgálatánál. Gyakorlatilag általánosan elterjedt "szokás", hogy a takarmányokhoz olyan, premixnek nevezett kiegészítő anyagot adunk, amelyek vitaminokat, antibiotikumokat, illetőleg különböző mikro-tápelemeket szoktak tartalmazni. Úgy gondoljuk, hogy sok országban a takarmányokat a legfontosabb tápanyagként tekintett fehérjék, szénhidrátok, karotinoidok és zsírok mellett csak foszfor-, kalcium- és jód-tartalomra vizsgálják, de nagyon kevés helyen végeznek alapos vizsgálatokat a különböző mikro-tápelemek mennyiségének megállapítására, pedig köztudomású, hogy ezek a tápelemek — ha feleslegben, vagy a szükségesnél kisebb mennyiségben vannak — növekedéscsökkenést, illetőleg különböző betegségeket idézhetnek elő. Ha egy természetes eredetű takarmány (a silózott kukorica, a lucernaliszt, szójaliszt stb.) elég cinket vagy mangánt tartalmaz, miért adjuk a premix használatával felesleges mennyiségben ezeket az elemeket? Ellenkező példaként azt említjük, hogy a szelén-hiány egyértelmű konstatálásakor ezt az elemet — jól felvehető formában — a takarmányhoz, esetleg az emberi élelmiszerekhez adagolnunk kell!

Csak néhány példát említettünk, de ezek alapján megérthetjük, sőt meg kell értenünk, hogy miért oly jelentős és fontos a kevéssé ismert mikroelemek kutatása. Ennek más irányú fontossága is van: egy korábban kevéssé ismert elem felhasználása révén kedvező eredményt érhetünk el a növényi és az állati termékek előállításában — mint azt mi a titán esetében [8] tettük —, illetőleg lehetőség nyílik az emberi egészség megóvására is.

Áttérve az előadás második részére, meg szeretnénk említeni, hogy a tudomány hallatlanul gyors fejlődése eredményeként egy sereg új tudományterület jött létre és a tudományok differenciálódása igen magas fokot ért el. Mindannyian tudjuk, hogy az említett differenciálódás mellett — törvényszerűen — az ellentétes irányú változás, vagyis a tudományok integrálódása is lejátszódott. Ez az utóbbi integrálódás más szavakkal azt jelenti, hogy ma jelentős tudományos eredményt gyakorlatilag lehetetlen elérni a közös, "team"-jellegű munka nélkül, és mindennek eredményeként az interdiszciplináris kutatómunka jelentősége a jövőben még csak fokozódni fog.

A szerző meggyőződése szerint a mezőgazdasági termelés elsőrangú feladata világszerte a nagyobb mennyiségű és egyidejűleg a jobb minőségű termés előállítása. De az a gondolat, hogy az említett növényi produkció az állati élelmiszer-termelés alapja, illetőleg közvetlenül vagy közvetve az emberek táplálékát is szolgáltatja, nem minden termelő fejében áll össze azonos kép-

pé. Ugyanez a helyzet az állati termékek termelésénél is. A közvetlen érdek az utóbbi esetben általában azt diktálja, hogy több húst, tejet, tojást és más terméket állítsanak elő a lehető legolcsóbb és legegyszerűbb módszerekkel, függetlenül attól, hogy a nyers élelmiszeripari nyersanyagok az ismert tápelemeket az optimális koncentrációban tartalmazzák-e vagy sem!

Az állatorvostudományok csak a legutóbbi 15 évben szenteltek valóban nagy figyelmet a különböző állati betegségek táplálkozási hátterének felderítésére. A tudományos kép azonban általában túlzottan bonyolult: minden betegség hátterében nagyon sok paraméter állhat, a szerző ennek ellenére meg van arról győződve, hogy az egyik legfontosabb tényező — a közismert latin mondást idézve: "primus inter pares" — az állatok táplálkozási helyzete.

Mindannyian tudjuk, hogy az utóbbi 2-3 évtizedben a civilizációs betegség néven ismert rendellenességek gyakorisága sajnálatosan megnőtt. Senki sem meri állítani, hogy ezen betegségek — a rák, a szívinfarktus stb. — kizárólag táplálkozási hátterűek, még azt sem, hogy elsősorban a tápelemek megváltozott egyensúlya hozná ezeket létre, de azt igen, hogy a fontosabb okokat valahol itt kell keresnünk. A nemzetközi szakirodalomból ismeretes, hogy néhány országban a kutatók elegendő tényanyaggal rendelkeznek ezen betegségek megbízható előrejelzésére, ha azonban az egész emberiség összefüggésében gondolkodunk, akkor az elért eredmények még nagyon távol vannak attól, hogy alapvető okként a táplálkozási bázist tekintsük.

Visszatérve az általános és a szerző szerint legalapvetőbb kérdéshez, az nem vitatható, hogy az adott ország, sőt az egész emberiség számára csak egy út adódik a jövőre nézve: a tápláléklánc teljes spektrumát kell kutatni a geokémiai forrásoktól kezdve a talajon, a növényen és az állaton át egészen az emberi táplálkozásig, illetőleg az emberi egészségig!

A hallgatóság tájékoztatására említjük meg, hogy Magyarországon kétszer jött létre Mikroelem Bizottság. Az elsőt 1969-ben hozták létre, melynek második ülésén a szerző javasolta, hogy a mezőgazdasági szakemberek mellett vonjuk be a munkába az állatorvosokat és a humánorvosokat is. Ez a bizottság körülbelül egyéves működés után megszűnt. 1980-ban szerveztük meg a Magyar Tudományos Akadémia és a MÉM közös Mikroelem Munkabizottságát, amely a Komplex Élelmiszertudományi Bizottság keretében kezdte meg munkáját. Ez utóbbiban már a talajtani és mezőgazdasági szakembereken kívül kellő számban találunk állatorvost és orvost, biokémikust, analitikus vegyészt, így ez a Bizottság már alkalmas arra, hogy a mikroelem-kutatás teljes területét átfogja.

A Munkabizottság létrehozása önmagában természetesen még nem jelent közvetlen aktív kutatómunkát. De a Mezőgazdasági és Élelmezésügyi Minisztérium,

az Egészségügyi Minisztérium illetékes vezetői egyetértettek az ilyen kutatás kiemelt fontosságával és remélhető, hogy más országos főhatóságok is támogatni fogják az ilyen típusú és lényegében már kellően megszervezett interdiszciplináris tudományos munkát.

A szerző semmilyen körülmények között nem szeretne félreértést okozni. Magyarország kicsiny, és anyagi lehetőségeit tekintve is szegény ország, ahol sok tekintetben erősen korlátozottak a lehetőségek. Arról azonban meg van győződve, hogy az ilyen irányú kezdeményezés feltétlenül megérdemli, hogy ráirányítsuk a figyelmet. Semmi okunk nincs még arra, hogy bármilyen tekintetben büszkék legyünk, hisz még csak az első lépéseket tettük meg. Tudjuk, hogy néhány más országban — például a Német Demokratikus Köztársaságban — ugyancsak hasonló folyamat indult el, de a koncepciót oly lényegesnek tartottuk, hogy inkább kétszer is említjük, semmint hogy hallgatunk róla.

A nemzetközi szimpózium igen tekintélyes szakértő gárdája elé két okból is elő kívántuk terjeszteni e kezdeményezést: elsősorban szeretnénk a szimpózium résztvevőinek véleményét, kritikáját és javaslatait hallani, másodsorban, ha a szimpózium résztvevőinek véleménye szerint az általunk választott mód jó, feltehetően meg tudjuk találni a közös utat, ki tudjuk építeni a személyes tudományos információ sokoldalú hálózatát és végül, de nem utolsósorban lépésről lépésre létre tudjuk hozni a Nemzetközi Mikroelem-kutatási Bizottságot, hogy egyesítsük erőinket a nagyobb és jobb minőségű mezőgazdasági termelés érdekében, továbbá azért, hogy elkerüljük a bolygónkon kialakult emberi környezet mindennemű nemkívánatos szennyeződését és ezzel, de sok más módon is, segítsük megőrizni az emberek egészségét.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az utóbbi két évtizedben jelentősen megnőtt az élettanilag fontosnak ítélt elemek száma és részben megváltozott az esszencialitásról vallott szigorú felfogás. A szerző véleménye szerint az analitikai és az izolálási technika fejlődésével a fiziológiailag fontos elemek köre a közeljövőben tovább fog bővülni. A mezőgazdaság kemizálása, továbbá az ipari fejlődés következtében a táplálékláncba olyan elemek is bekerülnek, amelyekről ma még igen keveset tudunk. Ezért kiemelet fontosságú a kevéssé ismert mikroelemekkel való foglalkozás.

A mikroelemek kutatása akkor lehet igazán hatékony, ha azok útját a geokémiai forrásoktól kezdve az emberi egészségig követjük nyomon. Ilyen megfontolásból alakítottuk ki a Magyar Tudományos Akadémia és más főhatóságok támogatásával az interdiszciplináris mikroelem-kutatást, amelyben 6-8 tudományág képviselői jól szervezett team-munkában dolgoznak a több és jobb élelmiszer-termelés elősegítéséért, továbbá a természeti környezet és az emberi egészség védelméért.

SUMMARY

In the last two decades the number of physiologically important trace elements increased on a large scale and the very rigid criteria of the essentiality have also changed. In the opinion of the author the number of the biologically promotive elements — in connection with the development of analytical and isolation techniques — will again increase in the next future. As a consequence of the chemisation of agriculture and of the technical development of industry such elements will be parts of the food-chain, of which biochemical role our knowledge is very poor, that is why the research of hardly known trace elements is so important.

The trace element research can be effective only in case if we see the total spectrum from the geochemical sources to human health. According to this conception an interdisciplinary trace element research team was created with the sponsorship of the Hungarian Academy of Sciences and other Ministries, in which the scientists from 6-8 different scientific fields started to develop a cowork for higher and better food-production and for the preservation of the natural environment and human health.

IRODALOM

1. Barnes, R. M.: Az induktív csatolású plazmakisülés vizsgálata. MTA Kém. Tud. Közl. 52, 29—48 (1979).
2. Kőrös, E.: Bioszervetlen kémia. Gondolat Kiadó, 1980, 1—206 pp.
3. Pais, I.: A mikroelem-kutatás és a kertészet. Term. Világa 99, 471—473 (1969).
4. Pais, I.: A mikrotápanyagok felhasználásának jelentősége és perspektívái a műtrágyagyártásban. Magy. Kém. Lapja, 30, 202—204 (1975).
5. Hewitt, E. J.: Trace elements in plants: biochemical aspects. Techn. Bull. 21, 21—34 (1971).
6. Eichorn, G. L.: Inorganic biochemistry. Elsevier Publ., Amsterdam I. 393—394 (1973).
7. Schwarz, K.: In: Trace element metabolism in animals. Proc. Internat. Symp. 1969 (Ed.: C. F. Mills); Control of environmental conditions in trace element research: an experimental approach to unrecognized trace element requirements. Livingstone Publ. London, 1970, 25—38.
8. Pais, I.: The biological importance of titanium. J. Plant. Nutr. 6, 3—131 (1983).

Kémiai Közlemények 65. kötet 1986 p. 315—343

A MIKROELEMEK FORRÁSAI, ESSZENCIALITÁSUK ÉS BIOGEOKÉMIAI KÖRFORGÁSUK*

DOMY C. ADRIANO

(Savannah River Ecology Laboratory of the University of Georgia, Aiken, SC 29802, USA)

Érkezett: 1985. augusztus 5.

BEVEZETÉS

A legutóbbi Rattvik Konferencia (az 1972-ben, Stockholmban tartott Egyesült Nemzetek Konferenciája a környezetről) aláhúzta annak szükségességét, hogy a környezet szempontjából jobban megértsük a nyomelemek biogeokémiai körforgását és itt megállapították a környezetvédelmi tudomány és tevékenység főbb vonalait a 80-as évek számára (Ambio 12, 61—62, 1983). A tíz legfontosabb tudományos téma magában foglalja "a veszélyes anyagok hatása az emberre és az ökoszisztémára", a tíz legfontosabb intézkedés pedig tartalmazza például a "veszélyes vegyszerek, eljárások és hulladékok feldolgozása" című témát.

A nyomelemekről gyakran úgy írnak, mint az elemek egy csoportjáról, amelyek a természeti rendszerekben kis mennyiségben fordulnak elő, és ha nagyobb koncentrációban vannak jelen, akkor az élő szervezetekre mérgezőek. A "mikroelem" kifejezés szinonimájaként néhány más kifejezést is használnak: "ritka fémek", "nehéz fémek", "mikrotápanyagok", "szennyezőelemek" és "szervetlen nyomelemek". A "mikrotápelemek" kifejezés elsősorban a növények által igényelt olyan elemekre vonatkozik, mint a cink, a mangán, a réz, a vas, a molibdén és a bór. A "nehéz fém" kifejezést általában olyan elemekkel kapcsolatban használják, melyek sűrűsége 5-nél nagyobb.

A növények világában — különösen a fejlett növények esetében — egy elemet akkor tekintenek esszenciálisnak, ha kielégíti a következő kritériumokat (Hewitt és Smith, 1974):

*A Nemzetközi Mikroelem Szimpóziumon (Budapest, 1984. június 6—8.) elhangzott plenáris előadás nyomán.

1. táblázat

A nyomelemek esszencialitása és hatása a növényi és az állati táplálkozásra a szárazföldi környezetben

Forrás: Adriano (megjelenés alatt)

Elem	Esszenciális vagy kedvező hatású		Esetlegesen toxikus		Megjegyzések
	növény	állat	növény	állat	
Ag	nem	nem		igen	Kölcsönhatás Cu-val és Se-nel
As	nem	igen	igen	igen	Már az állati mérgezés előtt fitotoxikus, esetleg rákkeltő
B	igen	nem	igen		Szűk határ, különösen növényeknél
Ba	nem	lehet			Nem oldódik, viszonylag nem mérgező
Be	nem	nem	igen	igen	Fontos a jelleg: rákkeltő
Bi	nem	nem	igen	igen	Viszonylag nem mérgező
Cd	nem	nem	igen	igen	Szűk határ; feldúsulás a táplálékláncban; rákkeltő, "Itai-itai" betegség
Co	igen	igen	igen	igen	Viszonylag nem mérgező; nagy feldúsulási arány; rákkeltő
Cr	nem	igen	igen		Fontos e jelleg; a Cr^{6+} nagyon toxikus, egyébként viszonylag nem mérgező; rákkeltő
Cu	igen	igen	igen		Könnyen komplexet képez a talajban; szűk határok a növényeknél
F	nem	igen	igen		Felhalmozódó toxicitás a növényeknél és az állatoknál
Hg	nem	nem		igen	Feldúsul a táplálékláncban; a vízben is dúsul; "Minimata" betegség
Mn	igen	igen	<pH=5		Széles határok; savanyú talajokon mérgező (a legkevésbé mérgező)
Mo	igen	igen		5-20 ppm	Erős dúsulás a növényekben; szűk határ az állatoknál
Ni	nem	igen	igen	igen	Nagyon mozgékony a növényekben; viszonylag nem mérgező; rákkeltő
Pb	nem	nem	igen	igen	Lég-szennyeződés, elsősorban a felszínen rakódik le; kumulálódó méreg
Sb	nem	nem		igen	Nem oldható, viszonylag nem mérgező
Se	igen	igen	igen	4 ppm	Az állatoknál szűk határ; más nyomelemekkel kölcsönhatást mutat
Sn	nem	igen		igen	Viszonylag nem mérgező; a növények alig veszik fel

1. táblázat folytatása

Elem	Esszenciális vagy kedvező hatású		Esetlegesen toxikus		Megjegyzések
	növény	állat	növény	állat	
Ti	nem	lehet			Nem oldható; viszonylag nem mérgező; esetleg rákkeltő
Tl	nem	nem		igen	Nagyon mozgékony a növényekben
V	igen	igen	igen	igen	Szűk határ és nagyon mérgező az állatoknál; nagy dúsulási arány; rákkeltő
W	nem	nem			Nagyon mozgékony a növényekben; nagyon ritka és nem oldható
Zn	igen	igen			Széles határ; könnyen képez komplexet a talajban; lehet, hogy néhány étrendből hiányzik; viszonylag nem mérgező

1. Az elem hiánya közvetlenül abnormális növekedést, vagy az életciklus hiányosságát okozza, illetőleg korai öregedéshez, végül pusztuláshoz vezet.

2. A hatásnak specifikusnak kell lennie és más elem képtelen az adott elem szerepét átvenni.

3. A hatásnak közvetlen kapcsolatban kell lennie a növekedéssel, illetőleg az anyagcserével. Egy elem közvetett, vagy másodlagos kedvező hatása, mint amilyen a más elemekkel szembeni ellentétes, vagy gátló hatás, még nem jogosít fel arra, hogy az adott elemet esszenciálisnak tekintsük.

A nyomelemek esszencialitását, kedvező, illetőleg toxikus hatásait mutatja be az első táblázat. A magasabb rendű növények számára a bór, a réz, a mangán, a molibdén és a cink esszenciálisak; a kobalt a baktériumok és az algák nitrogén-megkötéséhez szükséges; a szelén és a vanádium esszenciálisak az E. Coli és a Scenedesmus obliquus alga számára (Hewitt és Smith, 1974). Az állatok számára a réz, a kobalt, a cink, a mangán, a szelén, a króm, a vanádium, az ón, a nikkel, a fluor, az arzén és a molibdén esszenciálisak (Underwood, 1977).

A nyomelemek kutatásával kapcsolatos általános érdeklődés az alábbi szükségletekkel magyarázható: 1. megnövelni az élelmiszerek, a rostanyagok és az energia termelését; 2. fejleszteni a nyomelemekkel kapcsolatos biológiai kedvező hatások és a toxicitásokkal összefüggő ismeretanyagot; 3. megállapítani a szervezet nyomelem-szükségletét és -tűrőképességét, beleértve

az állati és az emberi egészséggel, valamint a betegségekkel összefüggő ismereteket; 4. felmérni a nyomelemek feldúsulását a környezetben a hulladékok felhasználása révén; 5. megérteni a nyomelemek körforgását a természetben, beleértve biogeokémiájukat is; 6. felkutatni másodlagos érclerakódásokat és 7. igen szigorú állami, illetőleg szövetségi szabályozással keretek között tartani a folyékony és gázalakú szennyezések kibocsátását a környezetbe.

A NYOMELEMEK FORRÁSAI A SZÁRAZFÖLDI KÖRNYEZETBEN

A környezetben a nyomelemek forrásai egyaránt lehetnek természetesek és olyanok, amelyeket az ember okozott: a talajképző anyagok, a kereskedelmi műtrágyák, a meszezés, a szennyvíz-iszap, az állati hulladékok, a növényvédőszerek, az öntözővizek, a széntüzelés maradványai, a fém-kohósító iparok, az autók által kibocsátott szennyezések és mások. Az alapkőzetek és ásványok kivételével mindegyik forrást az emberi tevékenység eredményezte. Az első hat a mezőgazdasági rendszerek számára az elsődleges beáramlási forrás. A többi a természeti környezet, valamint a városi és a falusi körzetek számára jelent behatást. A fémek igen sokoldalú felhasználását, valamint azt, hogy a fém-szennyezések igen változatos forrásokból származhatnak, a 2. táblázat mutatja.

A talajképző anyagok

Ezt a témát széleskörűen Mitchell (1964) és Cannon (1978) foglalta össze. A talaj nyomelem-tartalma nagymértékben függ a kőzet összetételétől, amelyből a talajképző anyag származott és azoktól az eróziós folyamatoktól, amelyeken a talajképző anyagok átmentek. Minél érettebb és öregebb a talaj, az alapkőzet hatása annál kisebb. A környezet szempontjából legfontosabb nyomelemeknek a talajokban szokásos koncentrációját a 3. táblázat mutatja be; egyidejűleg bemutatjuk azokat az értékeket, amelyek a geokémiailag szokatlan talajképző anyagoktól származnak. Némelyik talajképző anyag, például a fekete pala és az ultrabázikus kőzetek néhány nyomelemben nagyon gazdag talajt képeznek.

Kereskedelmi műtrágyák

Egy nemzeti nyomelem-felmérés az 1960-as években azt mutatta ki, hogy 6 mikroelemből (Zn, Mn, Fe, Cu, Mo és B) egyet vagy többet az USA minden álla-

2. táblázat

A fémek főbb ipari felhasználása

Forrás: D e a n és munkatársai (1972)

Felhasználás	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
Pép, papírmalom, karton-papír, épületpapír, papír-gyár		X	X		X		X	X		X
Szerves vegyszerek, petrolkémiai anyagok	X	X		X	X			X	X	X
Alkáliák, klór, szervetlen vegyszerek	X	X		X	X			X	X	X
Műtrágyák	X	X	X	X	X	X	X	X		X
Kőolaj-tisztítás	X	X	X	X			X	X		X
Alapvető acélgyártási öntödék	X	X	X	X	X		X	X	X	X
Alapvető nem-vas fémművek, öntödék	X	X	X		X			X		X
Motoros járművek, repülőgéplemezek, -kikészítés	X	X	X		X		X			
Üvegfelületek, cement, azbesztkészítmények stb.		X								
Textil-készítmények		X								
Bőrcserzés, -kikészítés		X								
Gőzfejlesztés, erőművek		X								X

mában ajánlanak (S p a r r, 1970). Bár a termések mikrotápanyag-igénye lényegesen különbözött államról államra, ezeket az elemeket nagyobb mértékben igényelték a zöldségfélék, mint a szántóföldi növények, a takarmányfélék, illetőleg a gyümölcsök és a diófélék. A mezőgazdaságban általában használt mikrotápanyagok formáiról, összetételéről és adagjairól összeállítást közöltek M u r p h y és W a l s h (1972).

Az ilyen mikrotápelem-hordozó anyagokon kívül más kereskedelmi műtrágyák is tartalmaznak kis mennyiségben nyomelemeket (4. táblázat). A foszfát-műtrágyák változó mennyiségben tartalmaznak cinket, kadmiumot és más mikroelemeket, melyek az eredeti kőzetből származnak. A különböző helyeken bányászott nyers foszfátok mikroelem-tartalmának különbözősége azokból a szennyeződésekből ered, amelyek a nyersfoszfát képződésekor azzal együtt rakódtak le (M o r t v e d t és G i o r d a n o, 1977). A di-ammónium-foszfát (18-45-0)

3. táblázat

Az átlagos és a geokémiailag speciális alapkőzetekből származó talajok mikroelem-tartalma

Forrás: Hutchinson (1981)

Elem	A talaj átlagos tartalma, ppm	A fémben gazdag talajok tartalma, ppm	Források	Lehetséges hatások
As	5-40	2500-ig	Mállás	Mérgezés a növényekben és az állatállományban, felesleg az élelmiszerekben
		250-ig	Metamorf kőzetek Dartmoor környékén	
Cd	1-2	800-ig	Mállás	Felesleg az élelmiszernövényekben
		20-ig	Széntartalmú fekete palák	
Cu	2-60	2000-ig	Mállás	Mérgező a gabonaneműekre
Mo	1-5	10-100	Különböző korú tengeri fekete palák	Molibdenózis vagy Mo okozta hipokuprózis szarvasmarhákban
Ni	2-100	8000-ig	Ultra-bázikus kőzetekben Skóciában	Toxikus a gabonaneműekre és más termények
Pb	10-150	1 % vagy több	Mállás	Mérgezés az állatállományban, felesleg az élelmiszerekben
Se	1-2	7-ig	Tengeri fekete palák Angliában és Walesben	Nincs hatása
		500-ig	Namuri palák Írországban	Krónikus szelenózis lovakban és szarvasmarhákban
Zn	25-200	1 % vagy több	Mállás	Mérgező a gabonanemű növényekre

4. táblázat

A mikroelemek koncentrációja (ppm) a műtrágyákban

Forrás: A d r i a n o (megjelenés alatt)

Műtrágyák	Zn	Mn	Cu	B	Mo	Co	Cr	Ni	Pb	V	Cd
Diammónium-foszfát (20-48-0)[a]:											
Reagens tisztaságú	1,0	0,6	1,6	-	-	-	0,2	1,1	0,5	0,3	0,9
Idaho foszfát-ércből	715	195	2,7	-	-	-	485	64	4,4	1600	50
N-Carolina foszfát-ércből	285	93	1,0	-	-	-	195	38	4,7	90	30
Foszfát-érc[b]	187	975	32	72	555	109	184	-	962	-	-
Egyszerű szuperfoszfát (0-16-0)[b]	165	890	15	132	335	77	87	-	488	-	-
Hármas szuperfoszfát (0-45-0)[b]	418	75	49	212	270	47	392	-	238	-	-
Folyékony műtrágya (10-15-0)[a]:											
Idaho foszfát-ércből	673	125	1,1	-	-	-	344	8,0	9,0	1150	44
N-Carolina foszfát-ércből	500	25	1,4	-	-	-	175	35	5,2	52	17
Karbamid (45-0-0)[b]	4,0	0,5	0,6	1,0	5,3	-	6,3	-	-	-	-
Ammónium-szulfát (21-0-0)[b]	11	3,5	0,8	-	6,0	24	4,0	-	-	-	-
Kálium-klorid (0-0-60)[b]	10	3,5	3,1	16	26	22	13	-	117	-	-
N-P-K keverék (12-12-12)[b]	88	132	18	61	200	51	116	-	444	-	-

11 mintájában a kadmium-tartalom 7,4 és 156 ppm között változott, míg a 7 szuperfoszfát-koncentrátum mintában 86—114 ppm kadmiumot találtak (US-EPA, 1974). Lee és Keeney (1975) azt állapították meg, hogy a különböző foszfortartalmú foszforműtrágyák kadmium-tartalma 1,5 és 9,7 ppm között változott, a középérték 4,3 ppm volt. Az ausztráliai kereskedelmi műtrágyákban a kadmium-tartalom 18 és 91 ppm közé esett, a szuperfoszfátokban 38 és 48 ppm közötti értékek fordultak elő (Williams és David, 1973); svéd műtrágyákban pedig $<0{,}1$ és 30 ppm közötti kadmium-értékeket találtak (Stenström és Vahter, 1974). Mortvedt és Giordano (1977) kiszámították, hogy ha az Észak-Carolina államból származó nyersfoszfátra alapozva 500 kg/ha di-ammónium-foszfát (20-48-0) dózist alkalmaznak 100 éven keresztül, a talajokba az alábbi, kg/ha nyomelem mennyiségek kerülnek: 14,25 kg cink, 0,05 kg réz, 1,50 kg kadmium, 9,75 kg króm, 1,90 kg nikkel és 0,24 kg ólom.

Növényvédőszerek

A növényvédőszereket széles körben használják a mezőgazdaságban a rovarok és a gyümölcsök, zöldségek és más termények betegségei ellen. Ezeket permetezés, porozás, illetőleg talajkezelés formájában alkalmazzák; néha vetőmagkezelést is használnak. Az elemek mennyisége a növényvédőszer típusától függően változik 1-1 felhasználásnál, minimálisan 0,002 kg/ha higany a metilhigany és maximálisan 0,5 kg/ha arzén, valamint 2,3 kg/ólom az ólom-arzenát alkalmazásakor (Frank és mtsai, 1976). Ez összességében néhány kilogrammot jelent elemenként az adott gyümölcsösben. A fémtartalmú növényvédőszerek használatát számos országban már megtiltották.

Állati hulladékok

Az elemek koncentrációja az állati hulladékokban igen változó: ez a változás a haszonállatok fajtáitól is függ. A nyomelemek az állati hulladékokban lévő táplálékhoz adott kiegészítések minőségétől is függenek. Például a tej és a sertéshús termelésének növelése céljából a takarmányhoz 1% rézszulfátot és 1%-nyi jódozott kobalt-sót szoktak adni. Sertéseknél és szárnyasoknál — antibiotikumok távollétében — 250 ppm rezet és 100—200 ppm cinket tartalmazó takarmányt is használnak. Az ilyen állatok ürüléke rézben 10-40-szeres, cinkben 4-10-szeres mértékben többet tartalmaz, mint az átlag. Az ilyen ürülékek keverése a szokásos nitrogén-műtrágyákhoz évente 3-6 kg

rezet jelent hektáronként (B a k e r, 1974). Eltérően a szennyvíziszaptól, az állati hulladékok ritkán tartalmaznak sokat a veszélyes nyomelemekből.

Szennyvíziszapok

1980-ban mintegy 7 millió tonna közmű-szennyvíziszapot termeltek az USA-ban (NAS, 1977), és ez a mennyiség 1990-re a becslések szerint kétszeresére növekszik. Mivel az iszapnak a tengerbe való vezetése túlhaladott gondolat, elégetése pedig költséges, sokkal célszerűbbnek látszott a mezőgazdaságban való felhasználás. Az iszap elhelyezésének elsődleges objektív szempontja, hogy a hulladéktól a környezetvédelem szempontjából legelfogadhatóbb és egyben gazdaságos módszerrel szabaduljunk meg. A szántóföldi elhelyezés sokkal gazdaságosabb, mint a többi lehetőség. Az elhelyezésnél azonban lényeges szempont, hogy kis körzetben és a felhasználáshoz viszonyítva kis távolságban gyűjtsék össze a hulladékot. Ez megnöveli ugyan a talaj szennyezési terhelését és számos környezetvédelmi következménnyel jár együtt.

A szennyvíziszapok és elfolyó vizek a növénytáplálásban használt elemek széles körét tartalmazzák. A szennyvíziszapok mezőgazdasági elhelyezésére vonatkozó ajánlások jelenleg a trágyázási értéket (nitrogén és foszfor), valamint az iszapban meglévő nyomelem-koncentrációkat veszik figyelembe. Az elsősorban figyelt elemek a kadmium, a cink, a réz, az ólom és a nikkel, amelyek ha a talajhoz való adagoláskor nagy mennyiségben vannak jelen, csökkenthetik a termés mennyiségét és rontják a termelt élelmiszer vagy rostanyag minőségét. Ha az említett elemek koncentrációja nő az iszapban, természetszerűleg számolnunk kell az azzal kezelt talajokban mért értékek jelentős növekedésével. A szennyvíziszapok változó nyomelem-koncentrációjáról P a g e (1974) és S o m m e r s (1977) készítettek irodalmi áttekintést. Hogy milyen potenciális veszélyt jelent a szennyvíziszapok mezőgazdasági hasznosítása a növényekre, illetőleg az állatokra, arról különböző értékeléseket készítettek az USA-ban (CAST, 1976, 1980).

A szennyvíziszapok nyomelem-tartalmának eltéréseiről az 5. táblázatból tájékozódhatunk. A koncentrációk széles határok között függenek a szennyvízkezelő rendszerbe ömlő kommunális és ipari szennyvíz típusától és arányától, továbbá attól, hogy mit adnak hozzá kezelés és szállítás közben. A mezőgazdasági alkalmazás előtt általánosan követendő szabály, hogy az iszapokat gondosan elemezni kell a tápelemekre és nyomelemekre, kiszámítva az adott felhasználási arány esetén jelentkező tápelem- és fémterhelést.

5. táblázat

A nyomelemek határértékei és átlagos koncentrációi a komposztált száraz szennyvíziszapokban, mg/kg

Forrás: Logan és Chaney (1983)

Elem	Közölt határértékek		
	minimum	maximum	középérték
As	1,1	230	10
Cd	1	3410	10
Co	11,3	2490	30
Cu	84	17 000	800
Cr	10	99 000	500
F	80	33 500	260
Fe	1000	154 000	17 000
Hg	0,6	56	6
Mn	32	9870	260
Mo	0,1	214	4
Ni	2	5300	80
Pb	13	26 000	500
Sn	2,6	329	14
Se	1,7	17	5
Zn	101	49 000	1700

Széntüzelési maradványok

1975-ben a világ bitumenes szenének és lignitjének termelését 3,4 milliárd tonnára becsülték; ebből 19 %-ot az USA-ban bányásztak (USA Bányászati Intézete, 1977). Az USA-ban a 70-es évek végén termelt 556 millió tonna szén mintegy 73 %-át az elektromos erőművekben használták fel. Az elektromos erőművek folyamatos hamutermelését mintegy 70 millió tonnára becsülhetjük, ennek 84 %-a a szálló hamu (Adriano és mtsai, 1980). Az USA-ban keletkező összes hamuból mindössze 20 %-ot használnak fel cement és beton készítésére, kerámiaárukhoz és más termékekhez. Mivel nincs más állandó és eredményes felhasználási mód, a szálló hamu mennyiségének növekedése folyamatos szennyezés-elhelyezési problémává vált. A szén-hamuk jellemzésére, lehetséges felhasználásukra és a növények és állatok számára kifejtett veszélyeikre

6. táblázat

A nyomelemek koncentrációja (ppm) a szénben és a szálló pernyében
Forrás: A d r i a n o és munkatársai (1980)

Elem	Szén	Szálló pernye		
		bitumenes	félig bitumenes	lignites
As	15	82	2,3	34
B	50	36	50	500
Ba	160	974	2277	6917
Cd	1,3	0,3	0,3	0,3
Co	7	35	6,3	8
Cr	15	172	50	43
Cs	0,4	10	3,1	3,1
Cu	19	132	45	75
F	80	8,8	1,4	20
Hg	0,18	0,1	0,04	0,1
Mn	100	145	309	543
Mo	3	33	8,4	19
Ni	15	11	1,8	13
Pb	16	15	3,1	12
Sb	1,1	2,2	0,8	2,6
Se	4,1	5,7	1,2	4,4
Sr	100	794	3855	931
V	20	256	73	94
Zn	39	20	15	14

több új irodalmi összefoglalás (A d r i a n o és mtsai, 1980; P a g e és mtsai, 1979; T e r m a n, 1978) mutatott rá.

A nyomelemek koncentrációja a szénfelhasználás melléktermékeiben igen széles határok között változik és függ a kiindulási szén összetételétől, az eltüzelés technikai feltételeitől, az emisszió gátlását szolgáló berendezések hatásosságától, a melléktermékek tárolásától és kezelésétől, valamint az éghajlattól. Az adott szénfajták szálló hamujának várható nyomelem-tartalmáról a 6. táblázat adatai tájékoztatnak.

A szénfelhasználás maradványaiban biológiailag feldúsuló, ezért a táplálékláncra kritikus hatású elemek az alábbiak: arzén, bór, molibdén, szelén, vanádium és feltehetően a tallium (A d r i a n o és mtsai, 1980).

Bányászat és kohászat

A fémipar igen jelentős forrása a környezetbe kerülő nyomelemeknek: 1. a bányászat és az őrlési, csiszolási folyamatok; az ércek dúsítása és szállítása, továbbá a maradékok kihelyezése a bányák és az őrlők szennyvizével együtt; 2. az olvasztó-tisztító eljárások, a koncentrálás, a szállítás, a tárolás, a kokszosítás, a tisztítás, a légkörbe kiáramló szennyeződés és a szálló por. A környezetbe kerülő nyomelemek mennyisége és aránya természetesen összefüggésben van a feldolgozott érccel. Az ólomfeldolgozó iparban ólom, réz, cink és kadmium keletkezik jelentős mennyiségben (Wixsen és mtsai, 1973; Ragaini és mtsai, 1977). A nikkel- és a rézfeldolgozással kapcsolatban a nikkelen és a rézen kívül kobalt, cink, ólom és mangán dúsulhat fel az üzem környezetében (Hutchinson és Whitby, 1974). Ehhez hasonlóan a cinkércek feldolgozásakor cink, kadmium, réz és ólom szokott jelentkezni (Jordan, 1975). A fémolvasztók légköri szennyezésének hatása a kiáramlás helyétől számítva gyakran sok kilométer távolságra is kimutatható.

Nagy-Britanniában Davies és mtsai (Davies és Roberts, 1978; Davies és Ginnever, 1979) igen széles körben elterjedt ólom, kadmium és cink szennyeződéseket találtak több bányakörzetben.

Autók kipufogógázai

A legnagyobb egyedi légköri szennyezőforrás az USA-ban az autók által kibocsátott gáz. Az autópályák melletti talajok és a vegetáció elsősorban az innen származó nyomelemekkel szennyeződnek (Lagerwerff és Specht, 1970; Motto és mtsai, 1970). Ez magában foglalja az ólmot, a cinket, a kadmiumot, a rezet és a nikkelt; a legfontosabb ólom az üzemanyagból, a cink az autógumikból származik. A helytől és a forgalom nagyságától függően a szennyezett zónák az autópályától néhány száz méternyire is kiterjedhetnek.

A NYOMELEMEK MOZGÉKONYSÁGÁRA ÉS FELVEHETŐSÉGÉRE HATÓ TALAJTÉNYEZŐK

A talaj pH-ja

A talaj kapacitása a legtöbb nyomelem számára a pH emelkedésével általánosságban nő, a maximum a semleges vagy a bázikus talajoknál van. Valójában az egyik leghatékonyabb módszer a savanyú talajon élő növények számára a fémek felvételének irányítása szempontjából a talaj pH-jának növelése me-

szezés útján. Kivételt jelentenek az arzén, a molibdén, a szelén és bizonyos oxidációs állapotban a króm, mert ezek alkalikus és meszes talajokon általában mozgékonyabbak.

Az egyes elemeknek a talaj pH által szabályozott relatív mozgékonyságát összegezte Fuller (1977). Savanyú talajokon (pH = 4,2—6,6) viszonylag "mozgékonyak" a kadmium, a higany, a nikkel és a cink; az arzén, a berillium és a króm "kevéssé mozgékonyak"; a réz, az ólom és a szelén "alig mozgékonyak". A semleges és gyengén lúgos talajok esetében (pH = 6,7—7,8) az arzén és a króm viszonylagosan mozgékonyak; a berillium, a kadmium, a higany és a cink kevéssé mozgékonyak; míg a réz, az ólom és a nikkel alig mozgékonyak. Ha a talaj pH-ja 5-ről 8-ra nőtt, a növények kisebb mértékben vették fel a bórt, a kobaltot, a rezet, a mangánt és a cinket (Hodgson, 1963).

Bingham és mtsai (1980) kimutatták, hogy a rizsszemekben a kadmium következetesen csökkent, ha a talaj pH-ja 5,5-ről 7,5-re növekedett. A legutóbbi közleményben (CAST, 1980) is arra a következtetésre jutottak, hogy az iszappal kezelt talajoknál a kadmium és a cink felvétele szempontjából a talaj pH-ja a legkritikusabb ellenőrző tényező. Mégis azt találták, hogy még 6,5-des talaj pH-értéknél is az iszapok többségéhez adott kadmium növelte a termények kadmium-tartalmát.

A kation-cserélő kapacitás és a szerkezet

A talajok kation-cserélő kapacitása nagymértékben függ a bennük lévő agyag mennyiségétől és típusától, a szerves anyagtól, valamint a vas-, a mangán- és az alumínium-oxidoktól. Az említett talaj-komponensek kation-cserélő képessége eltérő. Általánosságban minél nagyobb a talaj kation-cserélő kapacitása, annál nagyobb a talaj fémtartalma, amely azonban még nem jelent potenciális veszélyt. A legtöbb kutató a talaj kation-cserélő kapacitását mint a fémek visszatartásának egyik tényezőjét kezeli. Az USA-ban a Közép-Észak Regionális Kutatási Tanácsa javaslatára a növekvő fém-akkumuláció megakadályozására irányelveket dolgoztak ki (7. táblázat). A talajokat önkényesen 3 csoportba sorolták, és feltételezték, hogy a talaj-reakciók ezek esetében megfelelnek a pH = 6,5 értéknek.

A talajszerkezet a másik fontos tényező, amely hatással van a talajok fémmegkötő képességére. A gyakorlatból vett szabály, hogy a finom szerkezetű talajok nagyobb kation-cserélő képességűek, mint a durvább szerkezetűek. Következésképpen a finom szerkezetű talajok jobban visszatartják a fémeket (1. ábra).

7. táblázat

A talajok kumulálódó fém-addíciói
Forrás: Logan és Chaney (1983)

Elem	Kumulálódó fém-addíció, kg/ha		
	<5 meq/100 g	5-15 meq/100 g	>15 meq/100 g
Cd	5	10	20
Ni	50	100	200
Cu	125	250	500
Zn	250	500	1000
Pb	500	1000	2000

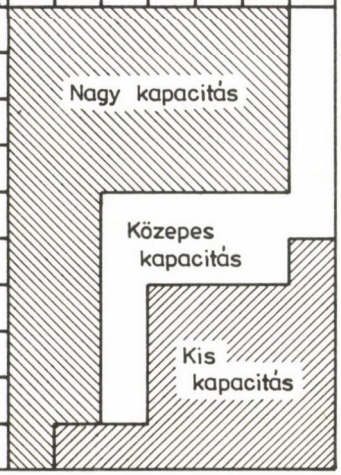
Szerves anyagok

Olyan nyomelemek, mint a kobalt, a réz, a mangán, a nikkel, az ólom és a cink, viszonylag nagy affinitást mutatnak a talaj szerves anyagaihoz. A fémek és a talaj szerves anyagai között stabil oldható és nem oldható komplexek képződhetnek. Ezek a komplexek a fém, továbbá a szerves anyagok karboxil- és fenolos hidroxil-csoportjai között jönnek létre. A szerves anyagok általában mind kation-cserélő, mind kelátképző sajátsággal rendelkeznek. Ezért a szerves anyagot mint a nyomelemek oldható komplexeinek képződési forrását tekintik. Bár ez ellentmond annak a gyakori megfigyelésnek, hogy — különösen a réz esetében — mikroelem-hiányt észlelnek a szerves anyagban gazdag talajokon. Ehhez hozzátehetjük, hogy kiderült, az iszapból kevésbé vehetők fel a nyomelemek, mintha a nyomelemeket szervetlen sóként adjuk az iszaphoz, vagy ha a nyomelemeket közvetlenül olyan koncentrációban adjuk a talajhoz, mint amilyen az iszapra jellemző (Kirkham, 1977).

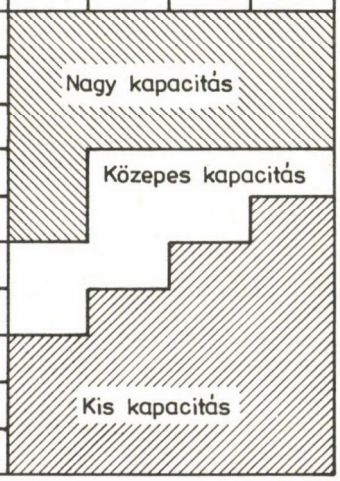
A vas, a mangán és az alumínium oxidjai

Több kutató (Jenne, 1968; Gadde és Laitinen, 1974) megmutatta, hogy ezek az oxidok igen fontosak különböző nyomelemek okklúziós megkötésében. Jenne javaslata szerint a vas és a magnán víztartalmú oxidjai adják az alapvető kontrollt a nyomelemek megkötődésére a talajokban és az édesvízi üledékekben.

Talaj sajátság				Kapacitás
Szerkezet	S.A. (cm^2/g)	% Fe_2O_3	% agyag	Cu Pb Be Zn Cd Ni Hg
agyag	67	23	52	
iszapos agyag	120	5,6	29	
agyag	128	2,5	40	
agyag	122	3,7	46	
homokos vályog	38	1,7	11	
agyag	51	17	61	
iszapos agyagos vályog	62	4	31	
homok	9	1,8	5	
homokos vályog	20	1,8	15	
vályogos homok	8	0,6	4	



Szerkezet	S.A. (cm^2/g)	% Fe_2O_3	% agyag	$SeO_3^=$ VO_3^- $AsO_4^=$ $Cr_2O_7^=$
agyag	67	23	52	
iszapos agyag	121	5,6	50	
agyag	51	17	61	
iszapos agyag	62	4	31	
agyag	122	3,7	46	
agyagos vályog (Ca)	128	2,5	40	
homok	9	1,8	5	
homokos vályog	38	1,7	11	
vályogos homok	8	0,6	4	
homokos vályog	20	1,8	15	



1. ábra. A nyomelemek viszonylagos mozgékonysága a talajon keresztül kation és anion formában egyaránt.
Forrás: K o r t e és munkatársai (1976)

A redoxi-potenciál

A talajok víztartalma erősen hat azok nyomelem-kapacitására a biológiai vagy kémiai oxidációs-redukciós reakciók útján. Redukáló körülmények között több elem esetében, mint amilyen a kadmium, a cink, a nikkel, a kobalt, a réz, az ólom és az ón, szulfidok képződnek. Ezen elemek szulfidjai jórészt oldhatatlanok, így azok mozgékonysága és a növények számára való hozzáférhetőségük jelentősen kisebb, mint amit jól oxidáló talajok esetében lehetne várni. Kivételt képez a mangán és a vas, mert ezek jobban oldódnak reduktív, mint oxidatív körülmények között. Bingham és munkatársai (1976) adatai, amelyek az iszappal kezelt talajokból extrahált talajoldatok nyomelem-tartalmára vonatkoznak, reduktív viszonyok között a talajok kadmium-, réz- és cinktartalma oldhatóságának csökkenését, a mangán és a vas oldhatóságának növekedését mutatják.

A NYOMELEMEK FELVEHETŐSÉGÉRE HATÓ NÖVÉNYI TÉNYEZŐK

A növényi fajok

A termények jelentősen különböznek a nyomelemek feleslegével szembeni érzékenységükben (8. táblázat). Néhány termény, mint amilyen a fehérrépa és a répa-család más tagjai, nagyon érzékenyek a fémekre. Más zöldségfélék sokkal ellenállóbbak. A kukorica, a szója és az aprómagvú növények eléggé ellenállóak és a legtöbb fűféle még inkább ellenálló. Néhány növény, mint amilyen a paradicsom, a rizs, a tök és a káposzta, igen nagy kadmium-koncentrációt (100 ppm) is el tudnak viselni anélkül, hogy kedvezőtlen hatás mutatkozna a termésre. Mások (mint a spenót, a saláta, a fodros zsázsa és a szója) a talajhoz adott kadmiumra eléggé érzékenyek (Bingham, 1979). Általában a levélzöldségek a talaj kadmiumtartalmának legjobb gyűjtői, míg a tök, a paradicsom és a retek ehető részei kisebb kadmiumszintet mutatnak (CAST, 1980). Az egyes termények nemcsak általánosságban különböznek a nyomelemekkel szembeni érzékenységükben, hanem az egyes nyomelemekkel szembeni érzékenységet illetően is viszonylagos különbséget mutatnak.

Növényfajták

Régóta elfogadott tény, hogy az egyes növényfajták mikroelem-felvétele eltérő. Bizonyítékokkal rendelkezünk a különböző növények eltérő tápelem-transzlokációjának genetikai hátteréről (Epstein és Jefferies,

8. táblázat

A termények viszonylagos érzékenysége az iszap alkalmazásával bevitt nehézfémekre

Forrás: L o g a n és C h a n e y (1983*)

Nagyon érzékeny[1]	Érzékeny[2]	Tűrő[3]	Erősen tűrő[4]
mangold	mustár	karfiol	kukorica
saláta	kelkáposzta	uborka	szudáni fű
cékla	spenót	zukkini tök	magyar rozsnok
sárgarépa	brokkoli	erdei lednek	"Merlin" vörös csenkesz
fehérrépa	retek	zab	
földimogyoró	paradicsom	csomós ebir	
fehér here	körömvirág	japán rozsnok	
svéd here	bíborhere	váltófű	
korona-fürt	lucerna	fehér tippan	
"Arc" lucerna	koreai bokorhere	bölényfű	
fehér somkóró	selymes bokorhere	nádas csenkesz	
orvosi somkóró	kék csillagfürt	vörös csenkesz	
nedvező szerelemfű	szarvas kerep	réti perje	
Lehman szerelemfű	szöszös bükköny		
szarvas-nyelv	szójabab		
	ugró-bab		
	réti komócsin		
	cérna tippan		
	angol perje		
	kúszó tippan		

*Sassafras homokos talaj feljavítva egy magasan stabilizált és kimosott, megérlelt iszappal, amely 5300 mg cinket, 2400 mg rezet, 320 mg nikkelt, 390 mg mangánt és 23 mg kadmiumot tartalmazott a száraz iszap kilogrammjában. 5 % iszap alkalmazásánál ügyelni kell a leginkább akkumulálódó cinkre és rézre.

[1]Káros a 10 % nehézfémet tartalmazó iszap pH = 6,5-nél és 5,5-nél.

[2]Káros a 10 % nehézfémet tartalmazó iszap pH = 5,5-nél, de nem káros 6,5-nél.

[3]Káros a 25 % nehézfémet tartalmazó iszap pH = 5,5-nél, de nem káros 6,5-nél és a 10 %-os iszap sem pH = 5,5-nél és 6,5-nél.

[4]Még a 25 %-os iszap sem káros pH = 5,5-nél.

1964). Több kutató bizonyította újabban a saláta- és kukoricaféleségeknél az eltérést a kadmium és a cink felvételében és transzlokációjában (Giordano és mtsai, 1979; Hinesly és mtsai, 1982), továbbá a szójafajták kadmium-felvételénél (Boggess és mtsai, 1978).

Növényi részek

Általánosan ismert, hogy a nyomelemek nem egyenletesen oszlanak el az egyes növényi szövetekben. Általában a magvak kisebb koncentrációban tartalmazzák a legtöbb nyomelemet, mint a vegetatív szövetek. Ennélfogva a gabonaneműek nagyon valószínűleg kisebb koncentrációban biztosítanak a táplálékhoz mikroelemeket, mint a levél-zöldségek, a föld alatti termések, a takarmánynövények és a réti növények. Page és mtsai a Californiai Egyetemen (Riverside) azt állapították meg, hogy az iszappal kevert talajon nőtt kukorica-növényben a kadmium és a cink koncentrációja az alábbi sorrendet követi: levél > szár > csuhé > cső. A fák esetében a nyomelemek koncentrációja általában az alábbi rendnek felel meg: gyökerek > levélzet > ágak > törzs (Van Hook és mtsai, 1977).

Ion-kölcsönhatás

A foszfor-nyomelem kölcsönhatást a terményeknél igen intenzíven tanulmányozták az utóbbi 2 évtizedben. Az utóbbi időben e fiziológiai kölcsönhatásról több összefoglaló munka jelent meg (Olsen, 1972; Murphy és mtsai, 1981), és rámutattak arra, hogy a tápanyagoknál mutatkozó komoly aránytalanság a termés csökkenéséhez vezethet. A megfigyelt közönségesebb foszfor-mikroelem kölcsönhatások az alábbiak: P-Zn, P-Fe, P-Cu, P-Mn, P-Mo és P-B. A makro- és mikroelem kölcsönhatások kiegészítéseként, a mikroelemek között is regisztráltak ilyen kölcsönhatásokat (Allaway, 1977).

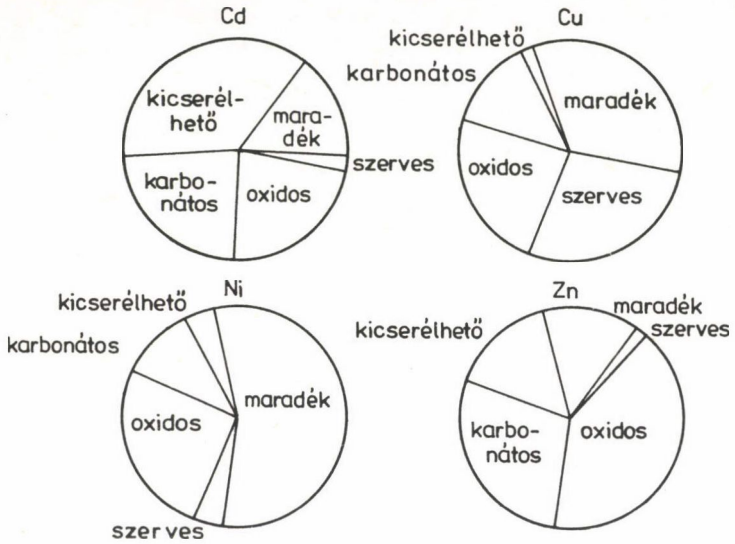
A NYOMELEMEK KÉMIAI FORMÁJA ÉS A NÖVÉNYEK ÁLTALI FELVEHETŐSÉGÜK

A nyomelemeket osztályokra vagy csoportokra lehet felosztani, elsősorban annak megfelelően, hogy az elem a talajhoz kötve van, vagy a különböző vegyszerek általi extrakcióval szemben megtapad. Ezek az osztályok magukban foglalhatják az alábbiakat: 1. vízoldható, mind ionos, mind oldható szerves vegyületekkel alkotott komplex formában; 2. kicserélhető a talaj felületeiről; 3. kioldható a szerves és szervetlen rétegekből, de nem ad az extrahálószernek kicserélhető ionokat; 4. okkludálva van a talaj oxidjai és hidro-

xidjai által; 5. csapadékok; 6. megkötődve az élő szervezetekben és biológiai maradványokban és 7. az elsődleges és másodlagos ásványok rácsszerkezetében megkötve. Azok a tényezők, amelyek ellenőrzik a mikroelemek eloszlását a talaj szilárd szerkezete és a talajoldat között, nagymértékben megszabják eloszlásukat és sorsukat a biológiai rendszerekben. Következésképpen a nyomelemek (így az M^{2+} fémionok) a különböző talajfrakciókban a növények számára való felvehetőség tekintetében eltérő tulajdonságokat mutatnak. Az olyan elemek, amelyek vízoldható és kicserélhető formában vannak jelen, könnyen felvehetőek a növények számára; a más formában található elemek viszont részben nem vehetők fel, illetőleg növényi felvehetőségük nem könnyű. A kicserélhető M^{2+}, mint kation, elektrosztatikus erőkkel adszorbeálva van a kolloid-komponensek, szilárd ásványok és szerves anyagok negatív töltésű helyein; az olyan M^{2+}, amely a kristályrácsban van kötve, csak az ásvány mállásakor kerül felvehető állapotba.

A kicserélhető formát úgy állapítjuk meg, hogy akár ammónium-acetátot vagy kalcium-kloridot használunk a nem specifikusan adszorbeálódott M^{2+} (például a Zn^{2+}) számára, akár pedig ecetsavat, illetőleg $MgCl_2$-ot mint kivonó oldatot alkalmazunk a specifikusan kötött M^{2+} számára (Gibbs, 1973; Iyengar és mtsai, 1981; Keefer és Estepp, 1971). A szervesen kötött frakciót meg lehet határozni hidrogén-peroxid segítségével (DeRemer és Smith, 1964; Gupta és Chen, 1975), nátrium-hipoklorittal (Gibbs, 1973) és kálium-piro-foszfátos extrakcióval (Sims és Patrick, 1978). A talaj szeszkvi-oxidjaival asszociált M^{2+} ionokat nátrium-citrát-ditionit-bikarbonáttal (Jenne és mtsai, 1974; White, 1957) és savanyú ammónium-oxaláttal lehet extrahálni (McKeague és Day, 1966; Sims és Patrick, 1978). Az M^{2+}, amelyik visszamarad a többi extrakció után (maradék frakció), meghatározható akár $HClO_4$-HF-H_2SO_4, akár HF-HNO_3 keverékével történő teljes feltárás útján (Sedberry és Reddy, 1976; Shuman, 1979), vagy pedig nátrium-karbonátos ömlesztéssel (Pratt és Bradford, 1958).

Az USA délkeleti részén lévő talajok vizsgálatakor Iyengar és mtsai (1981) az összes cink ~0,4, 3,3, ~2,5, 2,0, 25,3 és 69,6%-át találták meg, amely a következő megfelelő frakciókban oszlott meg: kicserélhető (nem specifikusan adszorbeált), kicserélhető (specifikusan adszorbeált), szerves anyaghoz kötött; mangán-oxidhoz kötött; Al- és Fe-oxidokhoz kötött és a maradék. Az ő adataik azt mutatják, hogy a talajban lévő cink nagy része az Al- és Fe-oxidokhoz kötött, illetőleg a maradékban van, amely a növények számára nem vehető fel. Ezek a frakciók, amelyek viszonylagosan felvehetőek, az egész talajban csak kis részt alkotnak.



2. ábra. A Cd, Cu, Zn és Ni frakciók, amelyek Tessler és mtsai (1979) extrakciós eljárásával értékelhetők.
Forrás: Hickey és Kittrick (1984)

Három erősen szennyezett talaj és egy üledék vizsgálatakor Hickey és Kittrick (1984) azt találták, hogy a kadmium nagy része (37%) ezekben az anyagokban a kicserélhető frakciókban volt (2. ábra). A vas-mangán oxidok és a maradék frakciók becslés szerint az összes kadmium 23, illetőleg 15%-át tartalmazzák. A kadmium maradékát a karbonát-frakcióban lehetett kimutatni, a szerves frakcióban csak jelentéktelen mennyiség volt. Ezek a kutatók kimutatták, hogy a kadmium mennyisége a maradék frakcióban mintegy ötvenszer nagyobb volt, mint egy tipikus nem szennyezett talajban. Különböző, egymást követő extrakciós módszereket használva, Chang és mtsai (1984) azt találták, hogy a szennyvíziszappal kezelt talajokban minden extrahált frakció növekvő kadmium-tartalmat mutatott, ezen belül a legjellemzőbb növekedés a karbonátos és a szerves frakcióban történt. Két dél-kaliforniai talajt komposztált iszappal, valamint 2 folyékony iszappal 7 éven át évenként folyamatosan kezeltek és évente árpát termeltek rajtuk.

Hickey és Kittrick (1984) tanulmányukban a legfontosabbnak a Fe-Mn oxidos és a maradék frakciót tartják, mivel azok tartalmaztak magas koncentrációt a Zn, Cd, Cu és Ni esetében (2. ábra). Az olyan minták számára, melyekben jelentős mennyiségű a szervetlen szén (a karbonátos frakció), azonos fontosságú volt a fémek megkötése szempontjából, mint a Fe-Mn frak-

ció. A négy vizsgált fém közül egyedül a réz mutatott szignifikáns asszociációt a szerves frakcióval. Ezen különböző frakciók alapján (a leginkább oldható a kicserélhető frakció!) az erősen szennyezett talajokban és üledékekben a nyomelemek valódi mozgékonysága és potenciális felvehetősége az alábbi sorrendet követi: Cd > Zn > Cu ≃ Ni.

Gyakorlati szabályszerűség, hogy minél nagyobb az adott fém aránya a vízoldható és a kicserélhető frakciókban, annál nagyobb a lehetőség arra, hogy a növények számára felvehetővé váljék.

Néhány nyomelem könnyen adszorbeálódik és helyeződik át az ehető növényi szövetekbe (például a Cd, Mo, Se, Tl, Co), mások viszont nehezen helyeződnek át. A nehezen transzlokálódó elemek "mozdulatlanok" a talajban, vagy pedig a növények hajszálgyökerei visszatartják azokat és a növények számára ártalmas mennyiségben még akkor sem vehetők fel, ha a talaj erősen gazdag azokban (például Pb, Hg, Ti, Cr^{3+}, Ag, Sn). Néhány elem szintje a növényi szövetekben már mérgező lehet, amikor az állatok számára még nem jelentenek veszélyt (például Cu, Ni, As, B, Zn). Chaney (1983) vezette be a "talaj-növény korlát" fogalmát, hogy ezzel jellemezze a nyomelemek helyzetét az iszap-talaj-növény-állat összefüggés vizsgálatakor (9. táblázat).

A NYOMELEMEK VÁRHATÓ ELOSZLÁSA A KÖRNYEZETBEN

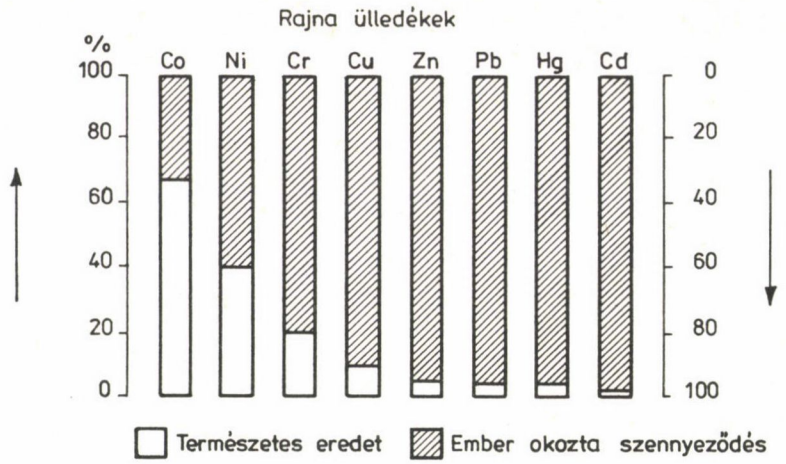
Egyértelmű bizonyítékok mutatják, hogy a talajok nyomelemekben való dúsulása a városi körzetekben és a fejlett iparral rendelkező országokban sokkal inkább az emberi tevékenységből származik, semmint a talajoknak az ásványok mállása által okozott természetes dúsulásából. Erre vonatkozóan példát ad a 3. ábra, amely a Rajna folyó alsó szakaszából összegyűjtött üledékeket mutatja és szemlélteti, hogy a legnagyobb mértékű feldúsulás ($\geq$ 90 %) a potenciálisan veszélyes elemeknél (például Cd, Zn, Cu, Pb, Hg) jelentkezik. Munkáikban Förstner és Wittmann (1981), továbbá Adriano (megjelenés alatt) arra utalnak, hogy a talajoknál és az üledékeknél különösen nagy mértékű, az ember által okozott dúsulást az ólom, a kadmium, a réz, a cink és a nikkel esetében lehet várni. Adriano az említett könyvben arra is utal, hogy különböző országok, beleértve az USA-t és az európai országokat, a nagy távolságokra kiható ipari eredetű fémszennyezések miatt szenvednek káros hatásokat. Olyan fémeknél, mint a vanádium, a berillium és a tallium, mivel viszonylag nagy mennyiségben találhatóak az ásványi tüzelőanyagokban (nyersolaj, szén stb.), a környezetvédelmi jelentőség csak nőni fog, miután az ilyen energiaforrások felhasználása fokozatosan emelkedik.

9. táblázat

A tápelemek maximális eltűrhető értékei a háziasított haszonállatoknál, összehasonlítva a takarmányban lévő értékekkel

Forrás: L o g a n és C h a n e y (1983)

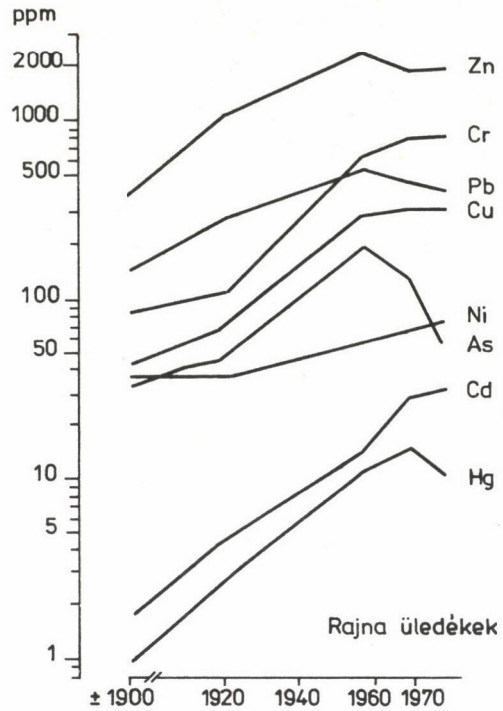
Elem	"Talaj-növény-korlát"	A növényi levélzet szintje mg/kg száraz levél		Tartósan elviselhető maximális értékek mg/kg száraz takarmány			
		normál	fitotoxikus	szarvasmarha	bárány	sertés	csirke
As (szervetlen)	igen	0,01-1	3-10	50	50	50	50
B	igen	7-15	75	150	(150)	(150)	(150)
Cd	hiányzik	0,1-1	5-700	0,5	0,5	0,5	0,5
Cr^{3+} oxidok	igen	0,1-1	20	(3000)	(3000)	(3000)	(3000)
Co	hiányzik?	0,01-0,3	25-100	10	10	10	10
Cu	igen	3-20	25-40	100	25	250	300
F	igen?	1-5	- -	40	60	150	200
Fe	igen	30-300	- -	1000	500	3000	1000
Mn	?	15-150	400-2000	1000	1000	400	2000
Mo	hiányzik	0,1-3,0	100	10	10	20	100
Ni	igen	0,1-5	50-100	50	(50)	(100)	(300)
Pb	igen	2-5	- -	30	30	30	30
Se	hiányzik	0,1-2	100	(2)	(2)	2	2
V	igen?	0,1-1	10	50	50	(10)	10
Zn	igen	15-150	500-1500	500	300	1000	1000



3. ábra. Az Alsó-Rajna legutóbbi üledékeiben a fémek eredete (Német Szövetségi Köztársaság).
Forrás: F ö r s t n e r és W i t t m a n n (1981)

Több esetben a talajok dúsulása elkerülhetetlen. Például a foszfát-műtrágyák használata a szántóföldön, valamennyi kadmiumot ad a talajhoz. Bár a foszfát-műtrágyák szokásos használata a kadmium-szint szempontjából nem veszélyezteti a táplálékláncminőségét, a veszély lehetősége azért fennáll. Más, a talajhoz adott kiegészítők, mint amilyen a kommunális szennyvíziszap, ugyancsak dúsíthatják a talajt fémekkel, bár a felhasználás mértéke több országban kellően szabályozott, így az nem veszélyezteti a táplálékláncminőségét. Az állati hulladékok szintén képesek arra, hogy a talajt fémekkel dúsítsák (például a réz a sertés, az arzén a szárnyasok tartása révén), de ha mennyiségük szabályozást nyer, nem jelentenek veszélyt a táplálékláncra. A szálló szénhamut is lehet használni, mint talaj-adalékot, elsősorban a meszező hatása miatt. Az ilyen hulladék használatakor az elsődleges veszély a biokoncentrációban részt vevő komponensek miatt (ilyen a molibdén és a szelén) adódik. Egy kevéssé ismert nyomelem, a tallium biokoncentrálódása is egyike a veszélylehetőségeknek.

A Rajna folyó holland szakaszának üledékeiben számos fém mennyisége kisebb lett, s ez az ilyen fémekkel történő szennyeződés mértékének csökkenését jelzi (4. ábra). 1920 és 1958 között az üledékben mindegyik nyomelem koncentrációja fokozatosan nőtt. 1958 és 1975 között a kadmium, a réz és a króm koncentrációja ugyan még folyamatosan növekedett, de a Zn, Pb, Hg és As koncentrációja ugyanebben az időszakban már csökkent. Az arzéncsökkenést feltehetően az As-tartalmú peszticidek használatának megtiltása okozta.



4. ábra. A Rajna folyó üledékeiben a nyomelemek időbeli változása.
Forrás: Salomons és de Groot (1978)

Számos fém felhasználásának és elterjedésének tendenciái az USA-ban és Nyugat-Európában feltehetően nagyon hasonlóak. Az USA-ban is megtiltották az arzéntartalmú peszticidek gyártását; azok használata a gyomirtókban és a defóliánsokban is korlátozásra került. Az ipart felszólították, hogy alkalmazkodjon az állami és szövetségi környezetvédelmi szabályozásokhoz (például a "tiszta levegő törvény", a "tiszta víz törvény" stb.) és ennek következményeként jelenleg kisebb mennyiségű fém kerül be a környezetbe.

KÖVETKEZTETÉSEK

A javuló kutatási lehetőségek és a korszerű műszeres technikák elő fogják segíteni a kiegészítő nyomelemek esszencialitásának vagy biológiai aktivitásának megállapítását a növényekben és az állatokban.

A nyomelemek forrásai a szárazföldi környezetben sokfélék lehetnek: a mezőgazdasági termelés növelésére szolgáló anyagokból (vagyis műtrágyák, nö-

vényvédőszerek, gyomirtószerek stb.) eredő források; az erőforrások megőrzése érdekében folytatott újrahasznosításból (kommunális szennyvíziszap, szálló szénhamu, állati hulladékok stb.) eredő források; az ipari tevékenységből eredő források (bányászat, fémkohászat stb.); az energia-előállításból eredő források (tüzelőolaj, szénégetés, más tüzelőanyagok stb.) és egyéb források.

A talajkémia igen fontos szerepet játszik a nyomelemek növények általi felvehetőségében. A talaj fémvisszatartó kapacitása általánosságban növekszik a pH és a kation-kicserélő kapacitás növekedésével. A talajok fémekkel való feltöltésének irányelveit (például szennyvíziszapból) elsősorban a talaj pH-jára és a kation-kicserélő kapacitásra alapozzák.

Az adott nyomelem teljes koncentrációja általában alig jelzi az adott fém növények általi felvehetőségét. A "kioldható forma" azért viszonylag jó korrelációt mutat a növény nyomelem-felvételével (reakciójával).

A növényfajták és genotípusok igen fontos szerepet játszanak a nyomelemek felvételénél és felhalmozásánál. Az egyes növényi részek között a reproduktív szövetek (például a magok, a termések stb.) általában a legkisebb fémtartalmúak.

A fémek formája nagymértékben meghatározza a növények általi felvehetőségüket, a vízoldható és a kicserélhető frakciók a legkönnyebben vehetők fel.

A környezetvédelmi intézkedésekkel való egyetértés és a fémtartalmú termékek (például növényvédőszerek, gyomirtók stb.) betiltása több fém (As, Hg, Pb stb.) mennyiségének csökkenéséhez vezetett. Az energiafelhasználás növekedési tendenciái azonban megnövelhetik a vanádium, a berillium és esetleg a tallium környezetvédelmi veszélyességének jelentőségét.

ÖSSZEFOGLALÁS

A szárazföldi környezetben az eredeti helyzetet megváltoztató mikroelemforrások nagyon különbözőek: a mezőgazdaság kemizálására gyártott termékek, az ipari és háztartási hulladékok, az energiatermelés hulladékai stb. A mikroelemek körforgása és a bioszférába való bekerülése szempontjából nagyon jelentős a talaj elem-megkötő és -kicserélő képessége. A talajból "felvehető" elemekkel kapcsolatban mért adatokat azonban minden esetben össze kell vetni a növényeknél tapasztalt tápelem-hatásokkal.

A növények nagyon eltérőek a mikroelemek felvétele szempontjából; a generatív szövetek általában szegények mikroelemekben. A tápelem-forgalom szempontjából a mikroelemek eltérő kötésformái nagyon lényegesek. A korszerű energiaipar hatásaként feltehetően nőni fog többek között a vanádium, a berillium és a tallium jelentősége.

SUMMARY

Sources of trace elements in the terrestrial environment are diverse: sources from products used to increase agricultural production, materials recycled to converse resources, sources from energy production etc. The chemical properties, the retention and the cation exchange capacity of the soils play an important role in the plant availability of trace elements. The "extractable" values of trace elements should be correlated with the plant response.

The plants are different in the uptake and accumulation of trace elements. The chemical forms of metals influence their plant availability. Changing patterns in energy use can intensify the environmental significance — among others — of vanadin, berillium and thallium.

IRODALOM

Adriano, D. C.: In: Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York (In Press).

Adriano, D. C., Page, A. L., Elseewi, A. A., Chang, A. C., Straughan, I., 1980: J. Environ. Qual. 9: 333—344.

Allaway, W. H., 1977: Geochem. Environ. 2: 111—115.

Baker, D. E., 1974: Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol. 33: 1188—1193.

Bingham, F. T., 1979: Environ. Health Perspec. 28: 39—43.

Bingham, F. T., Mitchell, G. A., Mahler, R. J., Page, A. L., 1976: In: Proc. of Intl. Conf. on Environmental Sensing and Assessment, Vol. 2. Inst. Elec. and Electron. Engrs., Inc., New York.

Bingham, F. T., Page, A. L., Strong, J. E., 1980: Soil. Sci. 130: 32—38.

Bogges, S. F., Willavize, S., Koeppe, D. E., 1978: Agron. J. 70: 756—760.

Cannon, H. L., 1978: Geochem. Environ. 3: 17—30.

Chaney, R. L., 1983: In: J. F. Parr, P. B. Marsh, J. M. Kla (eds.): Land treatment of hazardous wastes. Noyes Data Corp., Park Ridge, N. J. pp. 152—240.

Chang, A. C., Page, A. L., Warneke, J. E., Grgurevic, E., 1984: J. Environ. Qual. 13: 33—38.

Council for Agric. Sci. and Technol. (CAST). 1976: In: Application of sewage sludge to cropland. EPA-430/9-76-013, US-EPA, Washington, DC. 63 p.

Council for Agric. Sci. and Technol. (CAST). 1980: In: Effects of sewage sludge on the cadmium and zinc content of crops. CAST Rep. No. 83, Ames, Iowa. 77 p.

Davies, B. E., Roberts, L. J., 1978: Water Air Soil Pollut. 9: 507—518.

Davies, B. E., Ginnever, R. C., 1979: J. Agric. Sci. Camb. 93: 753—756.

Dean, J. G., Bosquis, F. L., Lanouette, V. H., 1972: Removing heavy metals from waste water. Environ. Sci. Technol. 6: 518—522.

DeRemer, D. E., Smith, R. L., 1964: Agron. J. 56: 67—70.

Epstein, E., Jefferies, R. L., 1964: Ann. Rev. Plant Physiol. 15: 169—184.

Förstner, U., Wittmann, G. T. W., 1981: Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, Berlin.

Frank, R., Ishida, K., Suda, P., 1976: Can. J. Soil Sci. 56: 181—196.

Fuller, W. H., 1977: In: Movement of selected metals, asbestos, and cyanide in soil: application to waste disposal problem. EPA-600/2-77-020, Solid and Hazardous Waste Res. Div., US-EPA, Cincinnati, OH 243 p.

Gadde, R. R., Laitinen, H. A., 1974: Anal. Chem. 46: 2022—2026.

Gibbs, R. J., 1973: Science 180: 71—72.

Giordano, P. M., Mays, D. A., Behel, Jr., A. D., 1979: J. Environ. Qual. 8: 233—236.

Gupta, S. K., Chen, K. Y., 1975: Environ. Lett. 10: 129—158.

Hewitt, E. J., Smith, T. A. 1974: Plant Mineral Nutrition. The English Universities Press Ltd., London. 298 p.

Hickey, M. G., Kittrick, J. A., 1984: J. Environ. Qual. 13: 372—376.

Hinesly, T. D., Redborg, K. E., Ziegler, E. L., Alexander, J. D., 1982: Soil Sci. Soc. Am. J. 46: 490—497.

Hodgson, J. F., 1963: Adv. Agron. 15: 119—158.

Hutchinson, T. C., Whitby, L. M., 1974: Environ. Conserv. 1: 123—132.

Hutchinson, T. C., 1981: In: N. W. Lepp (ed.): Effect of Heavy Metal Pollution on Plants. Vol. 1. Effect of trace metals on plant function. Applied Science Publ., London.

Iyenger, S. S., Martens, D. C., Miller, W. P., 1981: Soil. Sci. Soc. Am. J. 45: 735—739.

Jenne, E. A., 1968: Adv. Chem. 73: 337—387.

Jenne, E. A., Ball, J. W., Simpson, C., 1974: J. Environ. Qual. 3: 281—287.

Jordan, M. J., 1975: Ecology 56: 78—91.

Keefer, R. F., Estepp, R., 1971: Soil. Sci. 112: 325—329.

Kirkham, M. B., 1977: In: R. C. Loehr (ed.): Land as a waste management alternative. Ann. Arbor. Sci., Ann. Arbor., MI. pp. 209—247.

Korte, N. E., Skopp, J., Fuller, W. H., Niebla, E. E., Alesii, B. A., 1976: Soil. Sci. 122: 350—359.

Lagerwerff, J. V., Specht, A. W., 1970: Environ. Sci. Technol. 4: 583—588.

Lee, K. W., Keeney, D. R., 1975: Water Air Soil Pollut. 5: 109—112.

Logan, T. J., Chaney, R. L., 1983: In: A. L. Page, T. L. Gleason, J. E. Smith, I. K. Iskandar, L. G. Sommers (eds.): Proceedings of the 1983 Workshop on Utilization of Municipal Wastewater and Sludge on Land. University of California, Riverside, CA. pp. 235—326.

McKeague, J. A., Day, J. H., 1966: Can. J. Soil Sci. 46: 13—22.

Mitchell, R. L., 1964: In: F. E. Bear (ed.): Chemistry of the Soil. Reinhold Publish. Corp., New York, pp. 320—368.

Mortvedt, J. J., Giordano, P. M., 1977: In: H. Drucker, R. E. Wildung (eds.): Biological implications of metals in the environment. CONF-750929, NTIS, Springfield, VA.

Motto, H. L., Daines, R. H., Chilko, D. M., Motto, C. K., 1970: Environ. Sci. Technol. 4: 231—237.

Murphy, L. S., Walsh, L. M., 1972: In: J. J. Mortvedt, P. M. Girodano, W. L. Lindsay (eds.): Micronutrients in agriculture. Soil Sci. Soc. Am. Inc., Madison, WI. pp. 347—387.

Murphy, L. S., Ellis, Jr., R., Adriano, D. C., 1981: J. Plant. Nutr. 3: 593—613.

National Academy of Sciences (NAS), 1977: Multimedia management of municipal sludge. NAS-NRC, Vol. IX., Washington, DC. 202 p.

Olsen, S. R., 1972: In: J. J. Mortvedt, P. M. Giordano, W. L. Lindsay (eds.): Micronutrients in agriculture. Soil. Sci. Soc. Am. Inc., Madison, WI. pp. 243—261.

Page, A. L., 1974: Fate and effects of trace elements in sewage sludge when applied to agricultural lands. EPA 670/2-74-005, US-EPA Cincinnati, OH. 98 p.

Page, A. L., Elseewi, A., Straughan, I., 1979: Residue Rev. 71: 83—120.

Pratt, P. F., Bradford, G. R., 1958: Soil Sci. Soc. Am. Proc. 22: 399—402.

Ragaini, R. C., Ralston, H. R., Roberts, N., 1977: Environ. Sci. Technol. 8: 773—781.

Salomons, W., de Groot, A. J., 1978: In: W. E. Krumbein (ed.): Environmental Biogeochemistry. Ann. Arbor. Sci. Publ. pp. 149—162.

Sedberry, Jr., J. E., Reddy, C. N., 1976: Commun. Soil Sci. Plant Anal. 7: 787—795.

Shuman, L. M., 1979: Soil Sci. 127: 10—17.

Sims, J. L., Patrick, Jr., W. H., 1978: Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 258—262.

Sommers, L. E., 1977: J. Environ. Qual. 6: 225—232.

Sparr, M. C., 1970: Commun. Soil Sci. Plant Anal. 1: 241—262.

Stenström, T., Vahter, M., 1974: Ambio. 3: 91—92.

Terman, G. L., 1978: Solid wastes from coal-fired power plants; use or disposal on agricultural lands. Bull. Y-129, TVA, Muscle Shoals, AL.

Underwood, E. J., 1977: Trace elements in human and animal nutrition. Academic Press, New York. 545 p.

U. S. Bureau of Mines Staff, 1977: Minerals Yearbook, 1975. Vol. 1 Metals, minerals and fuels. U. S. Dept. of Interior, Washington, D. C.

US-EPA, 1974: EPA-440/1-74-011-A. Washington, D. C.

Van Hook, R. I., Harris, W. F., Henderson, G. S., 1977: Ambio 6: 281—286.

White, M. L., 1957: Econ. Geol. 52: 645—651.

Williams, C. H., David, D. J., 1973: Aust. J. Soil Res. 11: 43—56.

Wixson, B. G., Bolter, E., Gale, N. L., Jennett, J. C., Purushothaman, K., 1973: In: Cycling and control of metals. Natl. Environ. Res. Center, Cincinnati, OH.

Kémiai Közlemények 65. kötet 1986 p. 345—381

A NIKKEL LÉTFONTOSSÁGA A NÖVÉNYEK ÉS AZ ÁLLATOK SZÁMÁRA*

MANFRED ANKE, SZENTMIHÁLYI SÁNDOR*, REGIUS ÁGNES*, MANFRED GRÜN

(Sektion Tierproduktion und Veterinärmedizin der Karl Marx Universität, Leipzig, 6900 Jena, Domburger Strasse 24, DDR; *Állattenyésztő és Takarmányozási Kutatóközpont Takarmányozási Kutatóintézete, Herceghalom)

Érkezett: 1985. augusztus 5.

BEVEZETÉS

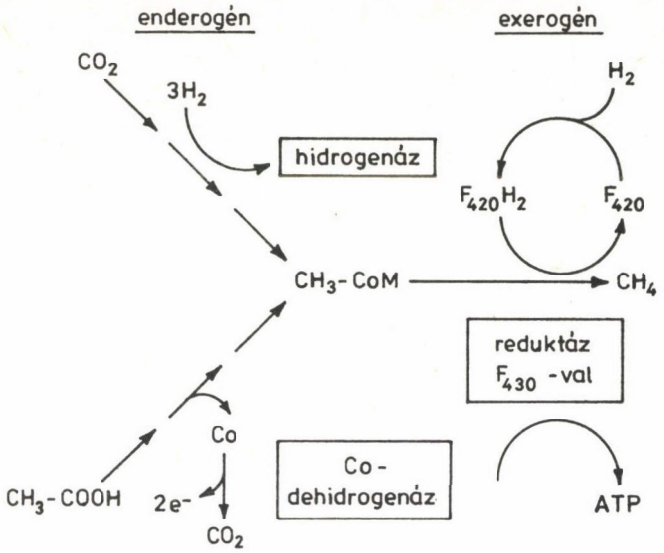
A nikkel átmenetifém, amely a vassal és a kobalttal együtt a periódusos rendszer VIII/b oszlopában található. Tekintettel arra, hogy a három elem kémiailag rokon és a vas, valamint a kobalt esszencialitását az állatok és az ember számára elég régóta ismerjük, különböző kutatócsoportok vizsgálták a nikkel esszencialitását az ötvenes és a hatvanas években (Schellner, 1962; Schroeder, 1968). Ezek a kísérletek nem voltak eredményesek, mert a szokásos táplálékok általában fedezik a nikkelszükségletet.

Az első jelzést a nikkel lehetséges esszencialitását illetően Bartha és Ordal (1965) adták az Alcaligenes eutrophus két, fakultatíve kemolitoautotróf törzsével. A hidrogén és a szén-dioxid atmoszférában autotróf módon növő sejtek a vas mellett nikkelt is igényeltek. A nikkel esszencialitása szempontjából sokoldalú összefüggés van a baktériumok, a növények, az állatok és az ember esetében. A kérődzők bendőjében és a rágcsálók vakbelében a táplálékok mikrobiológiai emésztésen esnek át a baktériumos és a fitogén enzimrendszerek segítségével. Ezért van az, hogy a baktériumok és a növények esetleges nikkel hiánybetegsége hatással van a gazdaállat anyagcseréjére is.

1. A NIKKEL ESSZENCIALITÁSA BAKTÉRIUMOK SZÁMÁRA

A metán-átalakító baktériumok képtelenek növekedni nikkel nélkül a táptalajban (Thauer és Fuchs, 1979; Balch és mtsai, 1979). Köztudomá-

*A Nemzetközi Mikroelem Szimpóziumon (Budapest, 1984. június 6—8.) elhangzott plenáris előadás nyomán.



1. ábra. A metán szintézise szén-dioxidból vagy acetátból a metil-Co-M segítségével (CH_3-S-CH_2-CH_2-SO_3) (Thauer és mtsai, 1983)

sú, hogy ezek a szervezetek a hidrogenáz, a szén-monoxid-dehidrogenáz és a metil-Co-M-reduktáz szintéziséhez igénylik a nikkelt. Ez a három enzim fontos a metán képződéséhez hidrogénmolekulából és szén-dioxidból, valamint ecetsavból.

1.1. A hidrogenáz

Minden metánképző baktérium képes nőni hidrogén és szén-dioxid jelenlétében, ha ezek az egyedüli energiaforrások:

$$4\ H_2 + CO_2 \longrightarrow CH_4 + 2\ H_2O.$$

Ezek rendelkeznek a két "felvevő-hidrogenázzal", amelyek katalizálják a felvételt, de nem a hidrogén képződését (Addams és mtsai, 1981) (1. ábra).

Mindkét hidrogenáz nikkel-függő. A nikkel részt vesz a hidrogenáz katalitikus mechanizmusában (Albracht és mtsai, 1982). Az eddig meganalizált mindegyik "felvevő-hidrogenáz" nikkeltartalmúnak bizonyult (Graf és Thauer, 1981; Camnack és mtsai, 1982; Friedrich és mtsai, 1982), illetőleg a nikkeltől függenek (Takakuwa és Wall, 1981; Partridge és Yates, 1982). A képző-hidrogenázok nem biztos, hogy nikkel-

tartalmú fehérjék (Thauer és mtsai, 1983). A nikkel elősegíti a hidrogenáz aktivitását a Rhizobium japonicum-ban (Klucas és mtsai, 1983).

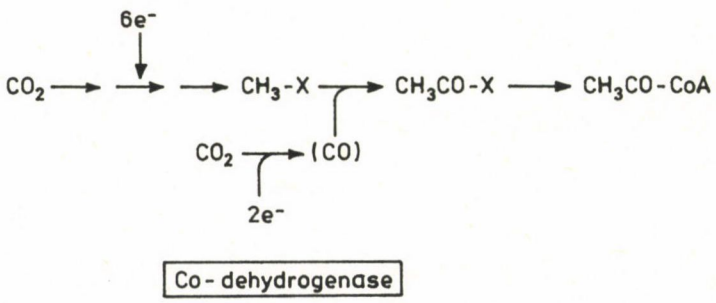
1.2. Szén-monoxid dehidrogenáz

Több metánképző baktérium olyan enzimet tartalmaz, amely katalizálja a szén-monoxid oxidációját szén-dioxiddá az F 430 jelű koenzim mint elektronakceptor segítségével (Daniels és mtsai, 1977). A rendelkezésünkre álló kísérleti adatok arra a tényre utalnak, hogy a szén-monoxid dehidrogenáz ezekben a baktériumokban részt vesz az ecetsav bontásában, illetőleg szintézisében (acetil-koenzim-A).

Némelyik metánképző baktérium el tudja erjeszteni az ecetsavat szén-dioxiddá és metánná:

$$CH_3COO^- + H^+ \longrightarrow CH_4 + CO_2.$$

Sok metánképző baktérium a szén-dioxidot mint egyedüli szénforrást használja (Thauer és mtsai, 1984). Az acetil-koenzim-A szintézisében a metanol kötött formában és a CO mint közbülső termék fordul elő, ez utóbbi a szén-dioxid redukciójának termékeként keletkezik.



Léteznek továbbá olyan anaerob eubaktériumok, amelyek növekedni tudnak, egyedüli energiaforrásként a hidrogént és a szén-dioxidot használva, de ezek nem képeznek metánt, hanem ecetsavat, mint az energiaátalakítás végtermékét (Ljungdahl és Wood, 1969 és 1982):

$$2\ CO_2 + 4\ H_2 \longrightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2\ H_2O.$$

A metánképző baktériumokhoz hasonlóan ezek az ecetsavképző baktériumok is rendelkeznek szén-monoxid dehidrogenázzal. Napjainkban úgy összegezhetjük,

hogy az anaerob baktériumokban levő minden szén-monoxid dehidrogenáz tartalmaz nikkelt (Thauer és mtsai, 1983). A mintegy 440 000 molekulatömegű enzim hexamer és azt három, különböző alegységből álló, $(\alpha, \beta)_3$ szerkezetű komponens alkotja. Az α,β dimer mólonként valószínűleg 2 nikkelt, 3 cinket, 12 vasat és 14 sav-labilis kén-csoportot tartalmaz (Ragsdale és mtsai, 1982).

Aerob baktériumok is tartalmazhatnak szén-monoxid dehidrogenázt. Az anaerob enzim azonban molibdéntartalmú fehérje és nem tartalmaz nikkelt (Thauer és mtsai, 1983).

1.3. Metil-Co-M-reduktáz

A metánképző baktériumok által felvett nikkel mintegy 50%-a beépül az F_{430} jelű faktorba (Diekert és mtsai, 1980a és b). Mindegyik metánképző baktérium tartalmazza ezt az F_{430} faktort (Diekert és mtsai, 1981), amelyet mint a metil-Co-M-reduktáz prosztetikus csoportját azonosítottak (Ellefson és mtsai, 1982).

Az enzim a metil-coenzim-M metánná történő exergonic redukcióját a metánképző baktériumokban katalizálja és funkcióját tekintve megfelel az aerob szervezetek citokróm-oxidázának. Az F_{430} faktor tömege mintegy 1500 Dalton (Whitman és Wolfe, 1980). Móltömege 975 (Pfaltz és mtsai, 1982). Az F_{430} faktor szerkezete megfelel a nikkel-tetrapirrolnak.

2. A NIKKEL ESSZENCIALITÁSA A NÖVÉNYEK SZÁMÁRA

A bőr-babból (Canavalia ensiformis) kinyert ureáz (urea amino-hidroláz; EC 3.5.1.1.) az első enzimfehérje volt, amelyet Summer kristályosított (1929). Csak 50 évvel később tudták Dixon és mtsai (1975) bizonyítani, hogy a bőrbab ureáza az aktív helyen nikkelt tartalmaz. Nem sokkal később Polacco (1977) több növényfajnál (szójabab, dohány, rizs) bizonyította, hogy a nikkel segíteni tudja a növekedést és az ureáz-aktivitást, ha karbamidot adnak a növényeknek. Fishbein és mtsai (1976) szignifikáns módon tudták növelni in vitro az ureáz-aktivitást, ha nikkelt adtak a rendszerhez.

A nikkel nagyon erősen van kötve a fehérjéhez. Az oldható enzim specifikus aktivitása egyenes arányban van a nikkeltartalommal (Dixon, 1980a és b). Az ureázban a nikkel esszenciális az enzim-aktivitás szempontjából. A nikkel szükséges az ureáz-apoprotein szintéziséhez is (Winkler és mtsai, 1983).

Ezek a felfedezések lényegesek a kérődzők bendőjének ureáz-aktivitása szempontjából. Azt is alá kell húzni azonban, hogy a karbamidot az ATP : urea amidoláz is képes elbontani. A nikkel néhány algafaj (Phaeodactylum tricarnatum, Tetraselmis subcordifermis) ureázának szintéziséhez is szükséges. A nikkelhiányos sejtek túlzottan sokat termelnek egy hatástalan ureázfehérjét. Nincs nikkelszükséglet a Chlorella fusca var. vacuolata amidolázszintézise számára sem (Rees és Bekhest, 1982). A dinnye (Cucumis melo) magjaiban ureáz-inhibitor található, amely in vitro gátolja a bendő-ureáz aktivitását (Makkar és mtsai, 1980).

3. A NIKKEL ESSZENCIALITÁSA AZ ÁLLATOK ÉS AZ EMBER SZÁMÁRA

A hatvanas évek végén, illetőleg a hetvenes évek elején a nikkel iránti biológiai érdeklődés megnőtt, mivel a nikkelellátást félszintetikus táplálékokkal csökkenteni lehetett és így nikkelhiány-tüneteket hoztak létre csirkék, patkányok, kecskék és törpesertések esetében (Nielsen, 1971; Anke, 1973; Anke és mtsai, 1974; Sunderman és mtsai, 1972; Nielsen és Ollerich, 1974).

3.1. Növekedés

Patkányok, törpesertések és kecskék esetében a nikkelhiány szignifikánsan csökkent növekedéshez vezet. A nikkelhiány-kísérletekben — tízszeres ismétlésben — fejlődő és vemhes kecskéknél a nikkelhiányos kecskék 11 %-kal kisebb súlynövekedést mutattak, mint a kontroll csoport állatai (1. táblázat). A törpesertések (Anke, 1973, 1974; Anke és mtsai, 1977), patkányok (Nielsen és mtsai, 1975; Schnegg és Kirchgessner, 1975; Schnegg és Kirchgessner, 1976a) és bárányok (Spears és mtsai, 1978, 1979) a nikkelhiányra a gidákkal hasonló módon reagáltak (Anke, 1973; Anke és mtsai, 1977, 1980).

A méhen belüli nikkelhiány csökkentette a magzat élősúlyának gyarapodását is (2. táblázat). Születéskor a nikkelhiányos gidák átlagosan 10 %-kal kisebb súlyúak voltak, mint a kontroll csoport gidái. Az életük első 28 napja alatt egy szinte kizárólag tej-diétán az élősúlyban észlelt különbség csökkent, és már nem volt szignifikáns. Amikor a tej helyett nagy mennyiségben egy félig szintetikus táplálékot kaptak a következő periódusban, a két csoport közötti különbség újra nőni kezdett és 15 %-os eltérést mutatott. Bár a nikkelhiányos kecskék tejének nikkeltartalma szignifikánsan kisebb, mint a

1. táblázat

A kontroll és nikkelhiányos nőstény kecskék súlygyarapodása 164 kísérleti nap átlagában (g kecskénként és naponként)

n	Kontroll kecskék		Nikkelhiányos kecskék		p	%
	s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
49; 49	33	39	88	42	$< 0,05$	89

2. táblázat

A kontroll és a nikkelhiányos gidák átlagos testtömegének fejlődése a születéstől a 91 napos korig kg-ban

Életkor napokban	Kontroll gidák		Nikkelhiányos gidák		p	%
	s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
1	0,77	3,1	2,8	0,80	$< 0,05$	90
28	1,9	7,6	7,1	1,6	$> 0,05$	93
56	3,0	12,4	11,2	2,3	$< 0,05$	90
91	4,2	19,1	16,3	3,8	$< 0,001$	85

3. táblázat

A kontroll és a nikkelhiányos kecskék tejének nikkeltartalma a szárazanyagban, µg/kg

n	Kontroll kecskék		Nikkelhiányos kecskék		p	%
	s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
Föccs-tej (82; 47)	166	233	140	105	$< 0,01$	60
Érett tej (115; 78)	132	233	189	101	$< 0,001$	81

4. táblázat

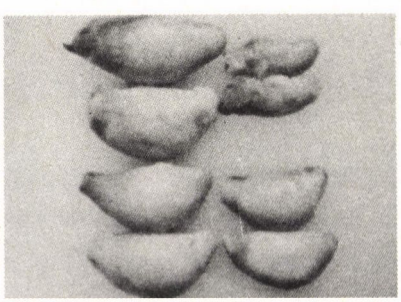
A nikkelhiány hatása a nőstény kecskék szaporodó-képességére

Jellemző adatok	Kontroll kecskék	Ni-hiányos kecskék	p
Az első termékenyítés sikere, %	70	55	$<0,05$
Fogamzási arány, %	83	71	$<0,05$
Nem vemhes kecskék, %	17	29	$<0,05$
A párzás száma vemhességenként	1,4	1,9	$<0,05$
Vetélés, %	1	9	$<0,001$

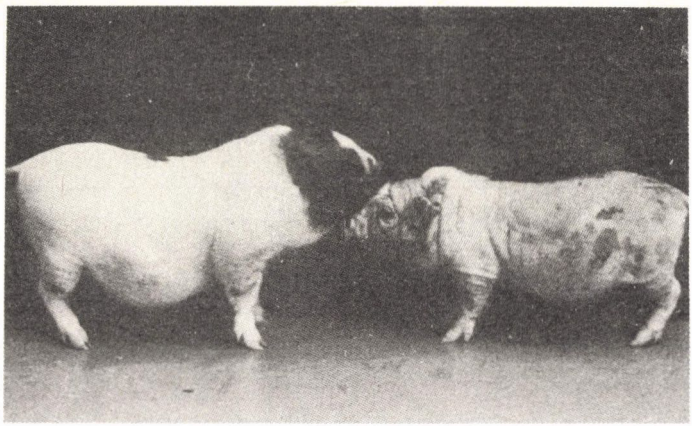
kontroll kecskék esetében, több nikkelt tartalmaz, mint a szemiszintetikus takarmány 100 µg/kg-nál kisebb Ni-tartalommal (3. táblázat). A fentiek értelmében a nikkelhiányos gidák növekedése megjavult, majd a félig szintetikus takarmány növekvő fogyasztása után újra rosszabbá vált.

3.2. A szaporodási teljesítmény

Mind a törpesertés (Anke, 1973; Anke és mtsai, 1974, 1978), mind a kecskék (Anke, 1973; Anke és mtsai, 1978, 1980, 1983) és patkányok (Schnegg és Kirchgessner, 1975, 1976a) esetében — más esszenciális nyomelemekhez (például As) hasonlítva — a nikkelhiány kisebb mértékben változtatta (Anke és mtsai, 1983) a szaporodási teljesítményt (4. táblázat). Az első termékenyítés sikere, a fogamzás és az elvetélés-arány szignifikánsan rosszabb volt a nikkelhiányos kecskéknél, mint a kontroll állatok esetében.



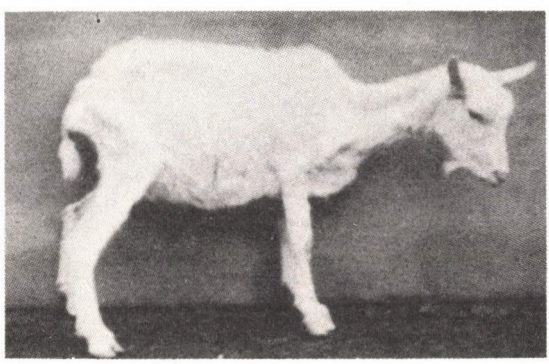
2. ábra. A kontroll és a nikkelhiányos bakkecskék heréi



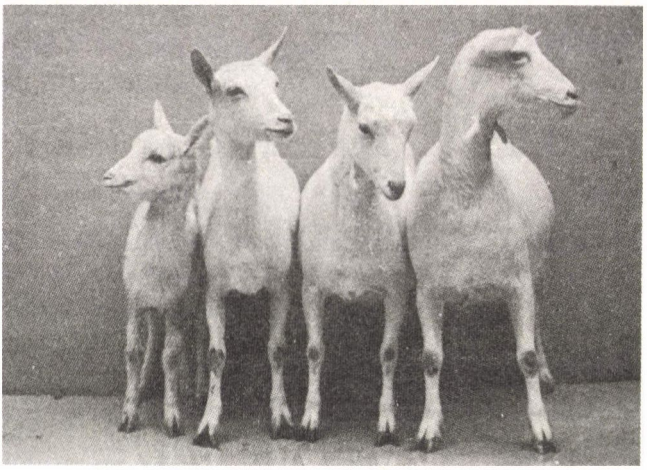
3. ábra. Bal oldalon a kontroll, jobb oldalon a nikkelhiányos törpesertés kanjai

Rendszerint a nikkelhiányos törpesertések és kecskék később üzekednek, mint a kontroll állatok. A méhen belül nikkelben szegényebb ellátást kapott hím kecskék esetében általában kisebb herékkel, gyengébb spermatermeléssel és csökkent nemihajlammal találkozunk (2. ábra).

A nikkelhiány hatását az élettartamra a különböző kutatócsoportok eltérően írják le. A méhen belüli Ni-hiányos patkányoknál részben növekvő (N i e l s e n és mtsai, 1975), részben változatlan mortalitást regisztráltak (S c h n e g g és K i r c h g e s s n e r, 1980).



4. ábra. Nikkelhiányos kecskék durva szőrzete



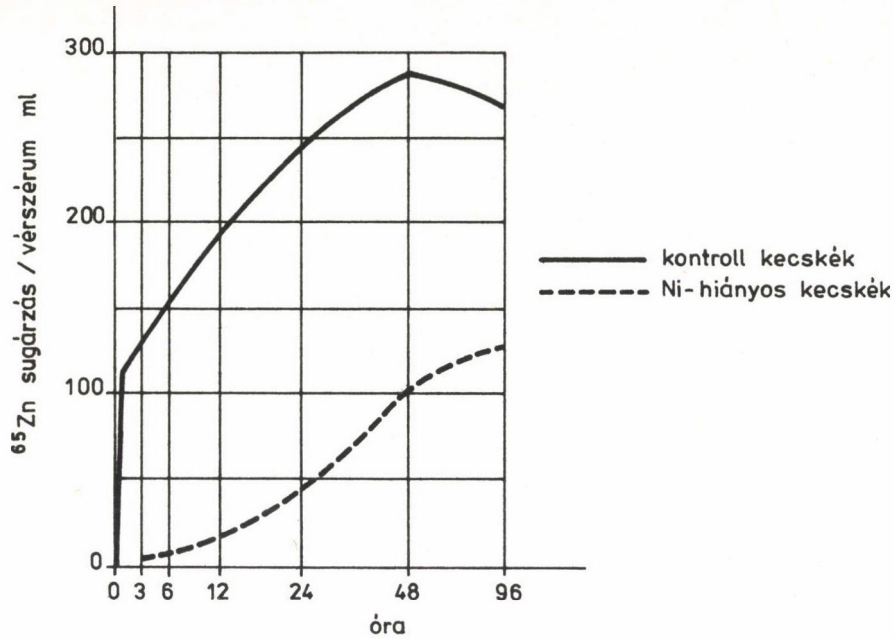
5. ábra. Baloldalt két nikkelhiányos, jobboldalt két kontroll kecske

3.3. Biokémiai és morfológiai változások

3.3.1. Bőr, szőr, kalcium, cink

A nikkelhiányos csirkéknél (Nielsen és Sauberlich, 1970; Nielsen és mtsai, 1975b), törpesertéseknél (Anke, 1973; Anke és mtsai, 1977) (3. ábra), kecskéknél (Anke és mtsai, 1976, 1980, 1982) (4. ábra) és patkányoknál (Nielsen és mtsai, 1975; Schnegg és Kirchgessner, 1975a, 1975b) változásokat (durva szőrzet) tapasztaltak a hámszövetben és a szőrzetben, amelyek mindenekelőtt a kecskék tőgyénél jelentkeztek a szoptatási időszak alatt (Anke és mtsai, 1980). A Ni-hiányos kecskék szőre durva volt, ritkán a törpenövés esetei fordultak elő (5. ábra).

A törpesertéseknél a Ni-hiány megnövekedett kalcium-kiválasztást eredményezett a veséken keresztül, továbbá csökkent a csontok kalciumtartalma (Anke, 1973; Anke és mtsai, 1974). A kalcium helyett nagyobb mértékben magnézium épült be a patkányok csontjaiba (Kirchgessner és mtsai, 1980). A megzavart kalcium-anyagcsere hatására cinkveszteség lépett fel kecskéknél (Anke és mtsai, 1980), a törpesertéseknél (Anke, 1973; Anke és mtsai, 1974) és patkányoknál (Schnegg és Kirchgessner, 1976a), amely az utóbbi esetben a szervek csökkent méretében jelentkezett (Kirchgessner és Schnegg, 1980a). A lecsökkent cinkbeépülést a szervekbe, a vérszérumba és a tejbe nikkelhiányos kecskék esetében a 6. áb-



6. ábra. A ^{65}Zn beépülése a kontroll és a nikkelhiányos kecskék vérszérumába (A n k e és mtsai, 1981)

rán ^{65}Zn-izotóp felhasználásával lehet bemutatni. A bendő és a béltartalom a Ni-hiányos állatoknál gazdagabb volt ^{65}Zn-izotópban, mint a kontroll kecskéknél, amely egyidejűleg a megzavart Zn-felszívódás jele (A n k e és mtsai, 1981).

3.3.2. Anémia és a vas-anyagcsere

A nikkel és a vas között is van kölcsönhatás. Patkányok (S c h n e g g és K i r c h g e s s n e r, 1975b, 1976b, 1977a, 1977c; K i r c h g e s s n e r és mtsai, 1980a; N i e l s e n és M y r o n, 1980; N i e l s e n és mtsai, 1979a; N i e l s e n, 1980a, 1980b, 1980c) és kecskék (A n k e és mtsai, 1980, 1982) Ni-szegény takarmány esetében anémiában betegedtek meg, amely csökkent hemoglobin és hematokrit értékeket eredményezett (5. táblázat). A nikkel esszenciális az enzimképződéshez, illetőleg a szerkezeti felépítéshez olyan molekulánál, amely a vas(III)-ion beépülésében szerepet játszik (N i e l s e n, 1982).

5. táblázat

A 30 napos patkányok és szoptató kecskék hemoglobin és hematokrit tartalma nikkelhiány esetében és annak távollétében

		Kontroll 20; 10 ppm Ni		Nikkelhiány 15; 100 ppb Ni		p	%
		s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
hemoglobin	patkányok	1,1	11	6,2	2,4	$< 0,001$	56
g %	kecskék	1,2	9,9	7,0	1,2	$< 0,001$	71
hematokrit	patkányok	4,3	38	24	8,9	$< 0,001$	63
vol. %	kecskék	4,0	33	25	3,3	$< 0,01$	76

6. táblázat

A kontroll és nikkelhiányos kecskék bendőfolyadékának 1 cm^3-ében felszabaduló ammónia mennyisége (Hennig és munkatársai, 1978)

Kecskék	Kontroll kecskék		Ni-hiányos kecskék		%
	s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s	
21; 4	1,5	1,2	0,03	0,03	3

3.3.3. A bendőtartalom ureáz-aktivitása

Nikkelfüggő, illetőleg Ni-tartalmú fitogén és baktériumos enzimek útján a Ni-ellátás hatni tud a mikrobiológiai tápanyag-emésztésre, mindenekelőtt a kérődzőknél és növényevő állatoknál, amelyeknél jelentős a vakbeles emésztés.

A nikkelhiányos kecskék, amelyek a szükséges nitrogén egy részét karbamidként kapták, a kontroll kecskék bendőfolyadékához képest csak 2%-os ureázaktivitást mutattak (Hennig és mtsai, 1978) (lásd a 6. táblázatot). A Ni-szegény takarmányon tartott bárányok és hízómarhák ureázaktivitása megnő, ha Ni-kiegészítést kapnak (Spears és Hatfield, 1980; Spears és mtsai, 1978, 1979).

7. táblázat

A máj anyagcsere-termékeinek koncentrációja nikkelhiány esetében µg/mg fehérjében kifejezve (Kirchgessner és Schnegg, 1980)

Termékek	Kontroll patkányok		Ni-hiányos patkányok		p	%
	s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
Karbamid	9,2	28,8	24,7	5,7	>0,05	85
Triglicerid	93	430	272	43	<0,01	63
Glükóz	15,7	44,5	4,5	1,2	<0,001	10
Glikogén	193	522	69	17	<0,001	13
Koleszterin	26,2	75,5	84,3	19,9	>0,05	112
ATP	0,6	2,9	2,6	0,8	>0,05	90

8. táblázat

A nikkelhiány hatása a nőstény kecskék és utódaik halandóságára

Paraméter	Kontroll kecskék	Nikkelhiányos kecskék	p
Elpusztult anyák, %	24	43	<0,01
Elpusztult gidák, %	9	38	<0,001

3.3.4. Enzimhelyzet, szénhidrát anyagcsere, nikkeloplazmin

A Ni-hiány patkányokban is a különböző dehidrogenázok és transzaminázok, elsősorban az alfa-amiláz aktivitásának csökkenéséhez vezet (Kirchgessner és mtsai, 1981a; Kirchgessner és Schnegg, 1976, 1979, 1980b, 1980d, 1981; Schnegg és Kirchgessner, 1977, 1980b). Főképp kérődzőkben lehetett ezt a megállapítást megerősíteni. A Ni-hiány miatt elpusztult kecskéknél a szorbit-dehidrogenáz aktivitása a májban és a vérszérumban szignifikánsan csökkent. Más dehidrogenázok és transzaminázok nem változtak a nikkelhiány hatására (Szilágyi és mtsai, 1981). A patkányoktól eltérően a kecskék vérszérumában az alfa-amiláz aktivitása nem változott a Ni-hiány hatására (Anke és mtsai, 1983).

Miként azt várni lehetett az enzim-helyzet változása nyomán, a Ni-hiány elsősorban a szénhidrát-anyagcserére van hatással (Kirchgessner és Schnegg, 1980d). Az energiaforrásokban, a zsírban, a glükózban és a glikogénben lehetett jelentős csökkenést megfigyelni. Másrészt viszont a nikkelhiánynál a vérplazma koleszterinszintjének emelkedő szintje valószínűsíthető (Anke és mtsai, 1983, lásd 7. táblázat).

Egy Ni-tartalmú makroglobulint, a nikkeloplazmint találták az ember és a nyúl vérszérumában (Sunderman és mtsai, 1972b). Sajnálatos módon ma még nincs világos magyarázat a nikkeloplazmin élettani funkciójára.

3.4. Az élet kilátásai

Hosszú ideig tartó Ni-hiány kísérletekben jelentősen megnövekedett halálozási arányt találtak a nőstény kecskéknél és az utódoknál (8. táblázat).

3.5. Az ember és az állatok nikkeligénye

Szárazanyagra számítva a patkány, a csirke, a kecske, a juh és a törpesertés Ni-igénye a két első fajnál feltehetően nagyobb az 50 µg/kg értéknél (Kirchgessner és Schnegg, 1981; Anke és mtsai, 1982, 1983). Kecskéknél és törpesertésnél a 100 µg/kg Ni-tartalmú, félszintetikus táplálék hosszabb fogyasztás után Ni-hiányt eredményezett (Anke és mtsai, 1974, 1977, 1978, 1980, 1983). A kecskék a 100 µg/kg-os Ni-hiány adagjainál sokkal érzékenyebben reagáltak, mint a törpesertések. A hízóbikákkal folytatott kísérletek azt mutatták, hogy a fejlődő kérődzők esetében a szárazanyagra számított 500 µg Ni/kg-os adag biztosította a nikkelszükségletet (Riedel és mtsai, 1980). A patkányoknál az alfa-amiláz aktivitást tekintve szárazanyagra számítva 60—500 µg/Ni/kg Ni-ellátást számítottak. Vemhes kocáknál ez szárazanyagra számítva 700 µg/kg értéket tett ki (Kirchgessner és mtsai, 1980, 1981). A jelenleg elérhető tapasztalatok alapján arra a tényre lehet következtetni, hogy ha a szárazanyagra számított Ni-igény 500 µg/kg értéknél kisebb — ez az embernél jelentősen kisebb is lehet — az élelmiszerek és takarmányok nikkeltartalma fedezi az állatok és az ember elsődleges Ni-szükségletét (Anke és mtsai, 1980f; Groppel és mtsai, 1980).

3.6. A nikkel-helyzet jelzése

Mivel a növényi ureázhoz hasonló nikkeltartalmú enzimrendszert az emlősöknél nem ismerünk, a Ni-helyzet jelzésére a különböző szervek kapacitásá-

9. táblázat

A nikkelellátás tükröződése a kontroll és a nikkelhiányos fejlett nőstény kecskék különböző szerveiben a szárazanyagban
(A n k e és munkatársai, 1983)

Szervek	n	Kontroll állatok		Nikkelhiányos állatok		p	%*
		s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
Lábtőcsont	29;29	778	876	158	128	<0,001	18
Borda	24;28	438	611	174	112	<0,001	28
Szőr	10;14	361	756	255	128	<0,001	34
Méh	10;11	672	985	357	215	<0,01	36
Vese	26;32	645	684	254	158	<0,001	37
Máj	29;33	560	604	281	163	<0,01	47
Agyvelő	26;28	540	654	312	165	<0,01	48
Szív	25;36	347	399	197	130	<0,01	49
Tüdő	23;31	436	464	283	191	<0,01	61
Vázizom	27;28	205	344	218	128	<0,05	64
Lép	27;30	294	427	277	121	<0,05	65
Hasnyálmirigy	16;17	816	845	575	440	>0,05	68

*Kontroll állatok = 100 %; nikkelhiányos állatok = x %.

nak tanulmányozására volt szükség. Ezeket a kísérleteket törpesertéssel és kecskékkel végezték el (A n k e és mtsai, 1980a, 1980b) (9. táblázat). Mindkét fajnál a csontváz mutatta legjobban a Ni-ellátást. Ugyanezt az eredményt találták patkányoknál is (K i r c h g e s s n e r és S c h n e g g, 1980b). A kecskék szőre ugyancsak jelezte a Ni-ellátást.

3.7. Az állatok nikkelellátottsága

A bordák és a máj úgynevezett "normál" koncentrációját a vizsgált fajok esetében a 10. táblázat mutatja. Magától értetődő és ezt ki is lehet fejezni a nikkelfelvételben, hogy a lovak, tehenek és juhok mint háziállatok bordáiban alacsonyabb a nikkeltartalom, mint a vadon élő kérődzők esetében. Meglepetésre a háziasított sertés és tyúk bordáiban magas a nikkeltartalom, más oldalról viszont ezek a májukban jóval kisebb Ni-szintet gyűjtenek össze, mint más fajok.

10. táblázat

Különböző állatfajok bordájának és májának "normál" nikkelkoncentrációja a szárazanyagban, µg/kg

Állatfaj	Borda		Máj	
	s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s
ló, 34	423	997	699	400
tehén, 238	203	416	451	288
bárány, 39	423	441	526	351
vadjuh, 41	907	1504	711	410
szarvas, 37	673	1131	820	432
dámvad, 94	711	1155	470	544
őz, 26	1032	1468	642	325
házi sertés, 138	826	1138	275	186
vidra-menyét, 20	323	895	401	211
házi tyúk, 79	644	1524	631	363
házi lúd, 11	290	946	263	104

Amíg jobb eredményeket nem lehet elérni, a fentebb említett Ni-koncentrációk a vizsgált fajok bordáiban és májában normál koncentrációknak tekinthetők.

3.8. Az ember nikkelszükséglete

Eltekintve az embrióktól és csecsemőktől, a kor nem hat az ember nikkelszükségletére (Schneider és mtsai, 1980). A nikkel a méhlepényen gyorsan áthatol és kétségtelenül nagy mennyiségben, amint azt a patkányok esetében leírták (Sunderman és mtsai, 1980). Túlzott ellátás esetén a teratogén hatás oka itt kereshető. Az embrió magas Ni-tartalma a harmadik és a negyedik hónapban meglepő (11. táblázat). Eltekintve a bordáktól, a nem nincsen hatással az emberi szervek Ni-tartalmára (12. táblázat).

A táplálékkal a szervezetbe került nikkel nagyobb része nem szívódik fel az emésztőrendszerből. A bélsár Ni-tartalmának egy része az epéből származhat (Onkelinx és mtsai, 1973). Néhány tanulmány utal arra, hogy általában 10%-nál kisebb mennyiség szívódik fel a szervezetbe került nikkel-

11. táblázat

Az emberi embrió nikkeltartalmának függése a fejlődési stádiumtól a szárazanyagban, µg/kg (A n k e és munkatársai, 1983)

	A terhesség hónapja			A legkisebb határ-különbség	%
	3-4	5	6-7		
$\bar{x}$	3573	1620	1646	1226	45
s	931	690	316		

12. táblázat

Férfiak és nők különböző szerveinek normál nikkelkoncentrációja a szárazanyagban, µg/kg (A n k e és munkatársai, 1983)

Szervek	Nők		Férfiak		p	%
	s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
borda, 109; 128	1343	1796	1262	792	<0,001	70
kisagy, 12; 28	325	643	618	352	>0,05	96
vese, 109; 127	372	639	609	423	>0,05	95
máj, 104; 125	412	626	571	440	>0,05	91
pajzsmirigy, 8; 11	456	595	636	336	>0,05	107
tüdő, 14; 27	231	485	555	288	>0,05	114
here, 11	-	-	549	491	-	-
agyvelő, 16; 31	192	402	371	169	>0,05	92
szív, 26; 37	188	300	372	220	>0,05	124
prosztata, 18	-	-	320	164	-	-
hasnyálmirigy, 10; 20	134	284	300	223	>0,05	106
F_p	<0,001		<0,001			

ből (L i n d e r, 1978). A nikkel áthelyeződése a nyálkából a szérum oldalra a vashiányos patkányok bélszakaszaiból megnőtt (F o r t h és R u m m e l, 1971). Az embernél nikkelhiánnyal csak mesterséges táplálás esetén kell számolni. A parenterális táplálás céljára elkészített 39 minta 6 és 39 µg Ni/l

13. táblázat

Indikátor-növények nikkeltartalma a vegetációs állapot függvényében, szárazanyagban, µg/kg

Növényfaj		04.30	05.12	05.26	06.11	p	l.h.k.*
lucerna	$\bar{x}$	1818	1436	1269	609	$< 0,001$	584
	s	421	146	200	267		
vörös here	$\bar{x}$	1484	1341	1070	613	$< 0,01$	515
	s	331	207	149	256		
rozs	$\bar{x}$	635	315	323	248	$< 0,001$	177
	s	82	55	97	96		
réti csenkesz	$\bar{x}$	1825	1402	1462	846	$< 0,05$	614
	s	342	309	314	174		

*l.h.k. = legkisebb határ-különbség.

koncentrációjú volt (Anke, 1983). Embernél eddig még nem írtak le nikkelhiányt. A nikkeltáplálást egyeseknél meg lehet zavarni olyan betegséggel, amely a tioalkoholok túlzott szintjéhez vezet a szervezetben. Az ilyen személyeknél talált hipogeusiát nikkellel lehetett gyógyítani (Henkin és Bradley, 1970). A nikkelhiány nem vezet szívinfarktushoz (Anke és mtsai, 1983). A vasfelszívódást csökkentő betegségek a nikkelfelszívódást is gátolhatják és ez Ni-hiányhoz vezethet. Annak ellenére, hogy nem ismerünk elsődleges nikkelhiány-tüneteket az embernél, a nikkel az állatok esetében kapott eredmények szerint esszenciálisnak tekinthető.

4. ÉLELMISZEREK ÉS TAKARMÁNYOK NIKKELTARTALMA

Eltekintve a nikkelkibocsátástól, a növények Ni-tartalma szignifikánsan függ a kortól, a terület geológiai eredetétől, a fajtól és a növényi részektől.

4.1. A növények korának hatása

A növények nikkeltartalma igen magas szignifikanciával függ az életkortól (13. táblázat). Minden vizsgált fajta esetében a Ni-tartalom a növekvő

14. táblázat

Két növényfaj nikkelkoncentrációja közötti összefüggés ugyanarról a helyről (x = az első növényfaj, y = a második növényfaj)

Növényfajok	n	p	y	r
lucerna: vöröshere	11	$<0,01$	358 + 0,710x	0,60
búza: vöröshere	11	$<0,05$	545 + 0,626x	0,66
rozs: búza	36	$<0,001$	172 + 0,468x	0,57

15. táblázat

Két növényfaj nikkeltartalma közötti összefüggés ugyanarról, a geológiailag azonos eredetű helyről (x = az első növényfaj, y = a második növényfaj)

Növényfajok	n	y	r
réti vöröshere: szántóföldi vöröshere	14	478 + 0,28x	0,61
szántóföldi vöröshere: rozs	20	158 + 0,29x	0,91
szántóföldi vöröshere: búza	21	78 + 0,42x	0,90
rozs: búza	21	17 + 1,08x	0,82

korral csökkent. Átlagosan az április végén mért nikkeltartalom június közepéig felével-harmadával csökkent.

A zöld takarmányok és a zöldségfélék különösen gazdagok nikkelben. Ez a törvényszerűség másfelől szükségessé teszi azt, hogy a nikkelt jelző növényből mindig azonos fejlődési stádiumban vegyünk mintát.

4.2. A terület geológiai eredetének hatása

Hogy megállapítsák a Ni-felvétel szabályszerűségeit és a szelektált fajok alkalmasságát, két eltérő fajt neveltek 30 x 30 cm-es felületen, és megvizsgálták azok Ni-tartalmát (14. táblázat). Azt találták, hogy Ni-tartalmuk r = 0,57 és 0,66 között mutatott korrelációt. Ebből következik, hogy a

16. táblázat

A növények területspecifikus százalékos nikkeltartalma (szántóföldi vöröshere, lucerna, búza, rozs) Magyarország nikkelben leggazdagabb vidékeiről (x = viszonyított szám)
(Szentmihályi és munkatársai, 1980)

A terület geológiai eredete	x
andezit mállási talaj	97
szikes	83
"hidrogén" tőzeg	80
keuper mállott talaj	67
savanyú homoktalaj	64
alluviális folyóparti talaj	61
lösz	59
bázikus homoktalaj	57

válogatott indikátor-növények jól mutatják a talaj nikkelszolgáltató képességét. Ezek az eredmények megegyeznek korábbi vizsgálatok adataival (Szentmihályi és mtsai, 1980).

A különböző talajképző kőzetek Ni-tartalmát összegező, Duke (1980) által összeállított adatok azt sugallják, hogy a talajképző kőzet alapanyaga szignifikánsan meghatározza a vegetáció Ni-tartalmát. Ezt a feltételezést a Német Demokratikus Köztársaság és Magyarország geológiailag kifogástalanul definiált területein vizsgálták (15. táblázat). Szignifikáns összefüggést találtak hüvelyes növényfajták Ni-tartalma, valamint gabonafélék esetében r = 0,61 és 0,91 közötti értékkel. Ebből következik, hogy a termőterület geológiai eredete szignifikánsan hat a növények nikkeltartalmára.

Az indikátor-növények Ni-tartalmának helytől való függése viszonylagos. Magyarországon az andezit-mállásból származó talajokon nikkelben szignifikánsan gazdagabb növényzet jött létre, mint a löszön vagy a bázikus homokon (Szentmihályi és mtsai, 1980) (16. táblázat).

Korábbi kutatásokkal összhangban a Német Demokratikus Köztársaságban a nikkelben leggazdagabb növényállományt az új vörös homokkő alsóbb rétegeinek mállásából származó talajokon találták, amelyek különösen gazdagok nikkelben és magnéziumban (17. táblázat).

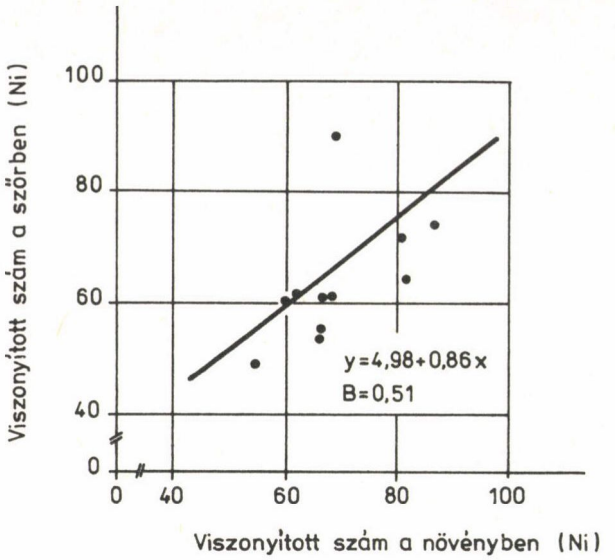
17. táblázat

Az indikátor-növények területspecifikus nikkeltartalma (szántóföldi vöröshere, réti vöröshere, búza, rozs) az NDK nikkelben leggazdagabb vidékein (x = viszonyított szám)

A terület geológiai eredete	x
az új vörös-homokkő alsó rétegének elmállott talajai	98
szienit mállott talajok	87
mállott pala-talajok	82
fillites mállott talajok	81
gneiszes mállott talajok	69
gránitos mállott talajok	68
alluviális folyóparti talajok	67
diluviális homok	66
mállott glaciális agyag-talajok	66
mállott kagylós agyag-talajok	64
lösz	62
mállott új vörös-homokkő talajok	61
keuper mállott talajok	60
láp, tőzeg	55

A nikkel-arzén-szulfid tartalmú gersdorfitot, amelyben C r o n s t e d t, a svéd ásványügyi hivatal érckutatója a nikkelt 1751-ben felfedezte, megtalálták az új vörös-homokkő alsó rétegeiben. A lápos talajok és a tőzeg a legkevesebb nikkelt tartalmazták; hasonlóan a triász korban keletkezett termőközegekhez (kagylós mészkő, új vörös-homokkő és keuper). Ezek jóval kevesebb nikkelt tartalmaztak, mint az új vörös-homokkő alsóbb rétegei. A nikkelellátás függése a geológiai eredettől áttevődik a kérődzőkre is, amelyek takarmányukat az adott termőterülettől kapják.

A tehenek szőre is szignifikánsan eltérő nikkelmennyiségeket tartalmazott az eltérő geológiai környezet adta takarmányok szerint. Az új vörös homokkő alsóbb rétegei felett nevelt tehenek a legmagasabb Ni-értékeket vették fel; azok, amelyek lápos és tőzeges talajon éltek, lényegesen kevesebbet raktároztak. A növények és a tehenek szőrének nikkeltartalmát kifejező vi-



7. ábra. Összefüggés a növények relatív nikkeltartalmát kifejező számok és a tehenek szőre között különböző területeken

szonyszámok között szignifikáns összefüggést lehet kimutatni (7. ábra). Ez a tény aláhúzza a növény- és szőrvizsgálatok használhatóságát.

Az indikátor-növényekkel — szántóföldi vörös here, a réti vörös here, a rozs, a búza és a lucerna — kapcsolatban a növényevők nikkelellátását is vizsgálták Magyarországon (18. táblázat). Azt találták, hogy a magyarorszá-

18. táblázat

Különböző indikátornövény fajok nikkeltartalma Magyarországon és az NDK-ban, µg/kg

Növényfajok	n	NDK		Magyarország		p	%
		s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
réti vöröshere	54;21	498	1119	1408	628	$<0,05$	126
lucerna	45;91	510	1009	1514	610	$<0,01$	150
szántóföldi vöröshere	99;54	884	1303	2337	1371	$<0,001$	179
búza	528;192	190	376	940	383	$<0,001$	250
rozs	448;76	192	373	800	361	$<0,001$	214

19. táblázat

Különböző haszonállatok bordáinak nikkelkoncentrációja Magyarországon és az NDK-ban a szárazanyagban, µg/kg

Fajok	n	Magyarország		NDK		p	%
		s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
tehén	106;63	388	724	416	203	$<0,001$	57
bárány	26;30	501	1266	441	423	$<0,001$	35
ló	26;16	982	1683	997	423	$<0,05$	59

20. táblázat

Különböző haszonállatok veséinek nikkelkoncentrációja Magyarországon és az NDK-ban a szárazanyagban, µg/kg

Fajok	n	Magyarország		NDK		p	%
		s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
tehén	159;238	355	590	401	372	$<0,001$	68
bárány	23;36	410	940	666	567	$<0,01$	71
ló	15;23	591	1023	579	379	$<0,05$	57

21. táblázat

Különböző haszonállatok májának nikkelkoncentrációja Magyarországon és az NDK-ban a szárazanyagban, µg/kg

Fajok	n	Magyarország		NDK		p	%
		s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
tehén	164;238	499	776	451	288	$<0,001$	58
bárány	26;39	352	740	526	351	$<0,05$	71
ló	29;34	3316	1632	699	400	$<0,05$	43

22. táblázat

A burgonya héjának és belső részének nikkeltartalma, a szárazanyagban µg/kg (A n k e és munkatársai, 1983)

n	Héj		Belső rész		p	%
	s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
100;100	256	553	273	140	<0,001	49

gi növények gazdagabbak nikkelben, mint az NDK-ban. Ezt feltehetően a bázikus vulkanikus kőzetek szélesebb elterjedése okozta (K o w a l s k y, 1977), ezt egyidejűleg feltehetően befolyásolták a Magyarországon nagyon elterjedt lösz és alluviális folyó menti talajok.

A mezőgazdasági haszonállatok bordáinak, veséjének és májának analízise mindkét országban azonos Ni-koncentráció értékeket mutatott. A magyar tehenek, bárányok és lovak bordái kétszer annyi nikkelt tartalmaztak, mint az NDK-ban a hasonló fajtájú állatok (19. táblázat).

A különbségek szignifikánsak. Ugyanazon faj állatai veséjükben egy harmaddal kevesebb nikkelt gyűjtöttek össze, mint a magyarországi haszonállatok (20. és 21. táblázat). A májminták ezzel egybehangzó eredményt mutattak.

4.3. A különböző élelmiszerek és takarmányok nikkeltartalma

Az élelmiszerek és a takarmányok Ni-tartalmát eddig még nem vizsgálták rendszeresen. Néhány első adat a nikkelkibocsátás hatását vizsgálta a fajtaspecifikus Ni-koncentrációra (K r o n e m a n n és mtsai, 1980; A n k e és mtsai, 1983). Ez jelentős lehet, még ha nem is éri el a szerpentin talajok növényhelyzetének nikkelszintjét (B r o o k s, 1980).

4.3.1. Zöldségnövények és gyümölcsök

Mivel a burgonya az egyik legfontosabb élelmiszer az NDK-ban, ezért speciális figyelmet fordítottak a héj és az ehető rész nikkeltartalmára (22. táblázat). A különböző burgonyafajták ehető héjának igen nagy számú mintája szignifikánsan nagyobb Ni-tartalmat mutatott, mint a burgonyák belső része: 250 ppb nikkeltartalommal a kívánatos Ni-szükségletet tartalmazta. Ezért, az alapvető burgonyafogyasztást tekintve, a nikkelhiány jelensége kizártnak tekinthető.

23. táblázat

Különböző zöldségek és gyümölcsök nikkelkoncentrációjának értékei szennyeződés esetén és szennyeződés nélkül a százazanyagban, µg/kg

Növényfaj	n	Szennyezés nélkül		Szennyezés esetén		p	%
		s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
bokorbab	22;6	1575	3075	8223	4992	<0,001	267
petrezselyem	25;5	622	1724	11 146	7553	<0,001	647
saláta	43;5	590	1403	10 695	9785	<0,001	762
káposzta	26;6	736	842	4652	2815	<0,001	552
paradicsom	19;5	342	575	1914	857	<0,001	333
alma	17;6	174	429	1268	824	<0,001	296
F_p		<0,001		<0,001		-	

A zöldségek és a gyümölcsök Ni-tartalmát a 23. táblázatban összegeztük. A bokorbab hüvelye bizonyult leggazdagabbnak a nikkelben. Ezek az adatok egyáltalán nem meglepőek, amióta D i x o n és mtsai (1980a) kimutatták a nikkel esszenciális szerepét a bőrbab ureáz-enzimében. A levélzöldségeket (saláta, metélő petrezselyem, káposzta) ugyancsak nikkelben gazdagnak találták, bár kisebb mértékben, mint a bokorbabot. A karalábé, a paradicsom és az almák mintegy 500 µg/kg nikkelt tartalmaztak a szárazanyagban, és ez megfelel a burgonya, a sárgarépa és a takarmányrépa Ni-tartalmának.

A levélzöldségek Ni-koncentrációja a nikkellel dolgozó üzemek szennyezése következtében 6-8-szorosára növekedett. A termések (a bokorbab hüvelye, a paradicsom, az almák) csak megháromszorozták Ni-tartalmukat.

4.3.2. Magok, gumók és gyökértermények

P o l a c c o (1977) vizsgálatainak megfelelően a nikkel univerzális komponense a növényi ureáz enzimnek, amely bőségesen jelen van a hüvelyes növények sok fajtájában és néhány más növényfajban is. Ebből a nézőpontból kiindulva a hüvelyes növények sok fajtájának és változatának magjaiban rendszeresen elemezték a Ni-koncentrációt (24. táblázat). Azt találták, hogy a mesz-sze legnagyobb Ni-tartalmat a törökbab (tűzbab) gyűjtötte össze. Minden más vizsgált faj szignifikánsan kisebb mennyiségeket gyűjtött össze a magjában,

24. táblázat

Különböző hüvelyes növényfajok magjainak nikkeltartalma a szárazanyagban, µg/kg (A n k e és munkatársai, 1983)

Növényfaj	n	s	$\bar{x}$
törökbab	6	2300	10 400
szagosbükköny	6	910	3720
szántóföldi bab	34	820	2705
velőborsó	6	700	2680
"ready to serve" borsó	6	200	2350
"ready to serve" lencse	6	360	2140
bokorbab	6	290	2020
csillagfürt (dísznövény)	6	760	1920
fejtő borsó	6	270	1810
csillagfürt (takamánynövény)	6	160	1660
"mange-tout" borsó	6	140	1160
étkezési borsó	39	190	1075
étkezési bab	38	122	771
takarmányborsó	5	248	776
F_p			$<0,001$

ugyanakkor a szagosbükköny, a réti bab, bokorbab, csillagfürt, lencse; a legtöbb — bár nem mindegyik — borsófajta sokkal több — 2-4 ppm — nikkelt tartalmaz, mint a gabonaneműek magjai.

A gabonaneműek magjai, a gumók és a gyökértermések mind szignifikánsan szegényebbek nikkelben (25. és 26. táblázat), mint a hüvelyesek magjai (27. táblázat), közben statisztikailag értékelhető különbségek vannak a bab és más gabonafélék között. Az előbbi több nikkelt képes összegyűjteni, mint más gabonafélék. Az NDK-ban a búza, a rozs, az árpa és a kukorica nikkel-koncentrációja a szárazanyagban csak 200-300 µg/kg értékek között változik.

Fajtából eredő hatást nem találtak. Az USA különböző államaiból származó búzák magjaiban a nikkeltartalom 100-300 ppb között változott. V a n s e l o w (1966) vizsgálatai szerint a talaj nikkeltartalma nagyon szoros összefüggésben volt a növény nikkelkoncentrációjával. Ez a fajtaspecifikus függés a gabonafélék magjainak Ni-tartalmában is tükröződött a Ni-szennyeződésnek

25. táblázat

Különböző gabonafélék magjainak nikkelkoncentrációja nikkelszennyezés esetén és szennyezés nélkül, szárazanyagban, µg/kg
(A n k e és munkatársai, 1983)

Növényfajok	n	Nikkelszennyezés nélkül		Nikkelszennyezéssel		p	%
		s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
zab	55;4	350	712	1456	573	$<0,001$	204
búza	58;5	127	301	1259	922	$<0,001$	418
rozs	28;6	138	263	1044	472	$<0,001$	397
árpa	55;6	153	246	395	238	$<0,05$	161
F_p			$<0,001$				

26. táblázat

Néhány gumó- és gyökértermés nikkelkoncentrációja nikkelszennyezés mellett és szennyezés nélkül a szárazanyagban, µg/kg

Növényfajok	n	Nikkelszennyezés nélkül		Nikkelszennyezéssel		p	%
		s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
burgonya	22;7	230	565	1038	596	$<0,01$	184
sárgarépa	33;6	227	504	1410	1208	$<0,001$	280
tarlórépa	69;6	273	495	2199	1874	$<0,001$	444
F_p			$<0,01$		$<0,05$	-	

Szennyezés nélkül $\hat{=}$ 100 %; szennyezéssel $\hat{=}$ x %.

kitett körzetekben. Az árpa és a zab megkétszerezték, a rozs és a búza megháromszorozták Ni-koncentrációjukat.

27. táblázat

Különböző zöld takarmánynövények nikkelkoncentrációja nikkelszennyezés mellett és szennyezés nélkül a szárazanyagban, µg/kg
(A n k e és munkatársai, 1983)

Növényfajok	n	Szennyezés nélkül		Szennyezés mellett		p	%
		s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
réti vöröshere	108;0	799	1848	-	-	-	-
szántóföldi vöröshere	184;0	910	1529	-	-	-	-
lucerna	134;0	810	1404	-	-	-	-
répalevél	21;6	806	1458	5757	2427	$<0,001$	395
takarmányfű	233;9	410	1002	8996	6671	$<0,001$	898
zöld kukorica	22;4	501	1054	2806	2268	$<0,01$	266
zöld búza	530;0	209	530	-	-	-	-
zöld rozs	368;0	260	482	-	-	-	-
F_p		$<0,001$		$<0,05$		-	

4.3.3. Zöld takarmánynövények

A levélzöldségek magas nikkeltartalmával összefüggésben, a hüvelyesek, a répalevél, a takarmányfű és a zöld kukorica szárazanyagra számítva általában 1 mg/kg-nál több nikkelt tartalmaztak (27. táblázat). V a n s e l o w (1966), továbbá S a p e k és mtsai (1980) hasonló koncentrációkat találtak a normál nikkelellátású talajban. A zöld búza és rozs, amelyek dús szárúak, szignifikánsan szegényebbek voltak, nikkelkoncentrációjuk megegyezett a gyökértermésűekével.

A nikkelkibocsátás különösen nagy nikkelkoncentrációt eredményezett a legelők füvében. A répalevél és a kukorica csak megháromszorozták koncentrációjukat, és így több faj ismert határai között maradtak. Nincs kizárva, hogy vannak nikkel-szupergyűjtő fajok a rét-legelő állandó növényei között, mint amilyenek például a ternyefű fajtái. Az Alyssum alyssoides L. és az Alyssum montanum L. előfordulnak az NDK területén. Az elmállott, nagyon bázikus szerpentin talajokon, amelyek gazdagok nikkelben, jelentős számú növényfaj él, amelyek igen nagy nikkelmennyiségeket gyűjtenek. Ezek tűrik az ilyen hatást (B r o o k s, 1980). A Szovjetunió biogeokémiai nikkelövezetei-

28. táblázat

Néhány téli takarmány nikkelkoncentrációja nikkelszennyezés mellett és szennyezés nélkül a szárazanyagban, µg/kg (A n k e és munkatársai, 1983)

Takarmányfajta	n	Szennyeződés nélkül		Szennyeződés mellett		p	%
		s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
tölgyfa ágak	5;5	1706	4192	7685	2437	$<0,05$	183
hanga	23;5	1309	3901	13161	3343	$<0,001$	337
fenyő ágak	34;5	2281	2881	6590	2580	$<0,01$	229
erdei sédbúza	35;6	1901	2816	14 490	6196	$<0,001$	515
lucfenyő ágak	35;4	1383	2662	11 850	2356	$<0,001$	445
lucfenyő kéreg	26;4	1611	2293	8414	1898	$<0,001$	367
áfonya	25;5	1056	2076	5533	3016	$<0,001$	267
szeder ágak	30;5	920	1786	11 105	1492	$<0,001$	622
fenyő kéreg	34;5	672	1111	3115	1569	$<0,001$	280
F_p			$<0,001$		$<0,001$	-	

Szennyezés nélkül $\hat{=}$ 100 %, szennyezéssel $\hat{=}$ x %.

29. táblázat

A bendő- és a gyomortartalom nikkelkoncentrációja patás vadaknál a szárazanyagban, µg/kg

n =	Szarvas 21	Dámvad 88	Muflon 7	Vadkan 20	F_p
$\bar{x}$	3121	1726	2200	1009	$<0,001$
s	1190	1180	500	987	

ben (K o v a l s k y, 1977) a legelőfüvek mintegy hússzor nagyobb Ni-tartalmat mutatnak. A nikkelfeldolgozó üzemek környékén azonban a szennyeződés általában nem olyan nagy.

4.3.4. A vadállatok téli táplálkozása

Hogy bevonjuk a vizsgálatba a nikkelellátást, vadállatok téli táplálkozását is ellenőriztük egy nikkellel szennyezett körzetben és 7 különböző körzetben, ahol nem volt nikkelszennyezés (28. táblázat). A vizsgált fajok átlagában a többnyire hosszú életű növényekből származó ehető részek több nikkelt tartalmaztak, mint a növények többsége. Tölgyfalombok és a hanga különösen sok, a fenyő kérge kevés nikkelt tartalmaztak. Korábbi vizsgálatokkal összhangban a nikkellel szennyezett körzetekben a legelők 2-6-szoros mennyiségű nikkelt tartalmaztak.

A nikkelfelvétel vizsgálatához a bendő, illetőleg a gyomor Ni-koncentrációját határozták meg a lövés pillanatában (29. táblázat). Néhány elem esetében ezek a vizsgálatok nem adnak lehetőséget a makro- és mikroelemek felvételének elbírálására, hiszen azok a bendőbe a sónyalás vagy baktériumos dúsulás útján is bekerülhettek (Anke és mtsai, 1984). De a nikkel tekintetében lehetséges olyan álláspont kialakítása, hogy a kérődző vadállatok bendőjének nikkeltartalma azonosnak vehető a legeléskor felvett elem mennyiségével. A vadkan gyomrában sokkal kevesebb a nikkeltartalom. Ez a Ni-tartalom jobb összefüggést mutat a burgonyáéval, a magokéval és állati szervekével, amelyek az állat táplálékát képviselik.

4.3.5. Állati eredetű élelmiszerek, tej

Az állati eredetű élelmiszertermékek nikkeltartalma eltérő annak függvényében, hogy a felhasznált fajta mennyi nikkelt tartalmazott. A nyers hús viszonylag szegény nikkelben. Ugyanez érvényes a szívizomra, a májra és a vesére (30. táblázat). A feldolgozott állati termékek magasabb koncentrációt mutatnak; a kolbász és a dobozolt áruk több nikkelt tartalmaznak, mint az eredeti anyagok (Kirkpatrick és Coffin, 1975).

Az emberi tej Ni-tartalma körülbelül 200 ppb. A föccstej (kolosztrum) ugyanannyit tartalmaz, mint az "érett" tej (31. táblázat). A nikkelhiány természetesen kihat a tej nikkeltartalmára, de közelről sem olyan mértékben, mint a szelén- és a jódhiány esetében (Anke és mtsai, 1983; Groppel és Anke, 1983).

A Lipcse városából származó anyatej Ni-koncentrációja körülbelül azonos volt a tehenek és a kecskék tejével (31. táblázat). Iyengar (1982) hasonló Ni-koncentrációkat talált az emberi tejben. A tejelválasztás növekedésével a Ni-koncentráció a tejben növekedett, de a különbségek nem voltak szignifikánsak. Hasonló eredményeket találtak kecskéknél.

30. táblázat

Különböző állati eredetű élelmiszer-alapanyagok nikkelkoncentrációja a szárazanyagban, µg/kg (A n k e és munkatársai, 1983)

	Sertés				Szarvasmarha			
n =	hús 15	szív 7	máj 138	vese 137	hús 8	máj 238	vese 238	tej 59
$\bar{x}$	110	205	275	406	212	451	401	225
s	45	59	186	307	90	288	372	110

31. táblázat

Az anyatej nikkelkoncentrációja a szoptatás 2 időszakában (n = 22)

A vonatkoztatási alap	Szoptatási idő hetekben 8.		13.		p	%
	s	$\bar{x}$	$\bar{x}$	s		
szárazanyag, µg/kg	137	283	333	223	>0,05	118
tej, µg/liter	16	33	39	26	>0,05	118

Olyan összegezést lehet készíteni, hogy a kérődzők, az egygyomrú állatok és az ember nikkelszükségletét a takarmányok, illetőleg az élelmiszerek fedezik, és ezért elsődleges nikkelhiány nem fordulhat elő. Ez a megállapítás összhangban van a svéd lakosság Ni-felvételének tapasztalataival is (A b d u l l a, 1983). Az említett szerző a naponkénti fő Ni-felvételként 428 µg értéket talált.

A Ni-ellátás az emésztőrendszert megkerülő (parenterális) táplálkozásnál már sokkal inkább okoz problémákat. A készítmények Ni-tartalma literenként 6-39 µg között változott. A parenterális táplálkozásnál sem írtak le nikkelhiányra utaló jeleket. A parenterális táplálkozásban a Ni-hiány kérdéseit további vizsgálatokkal kell tisztázni (A n k e, 1983).

5. AZ EMBER NIKKELFELVÉTELE

A Nagy-Britanniában folytatott vizsgálatok azt mutatták, hogy a 3 hónapostól 10 éves korú gyermekek — 6-30 kg testsúllyal — a táplálék útján 8,7 µg/kg nikkelt fogyasztottak élősúlyra számítva. Ezek a gyermekek az elfogyasztott nikkel 40%-át fel is vették és 20%-át visszatartották. A kiürülő nikkel nagy része a bélsárral távozik, de 23% a vesék útján ürült ki (Alexander és mtsai, 1974). Az NDK-ban tejalapon előállított bébiételek kevesebb nikkelt tartalmaztak, mint az anyatej, melynek nikkeltartalma szárazanyagban átlagosan 200 µg/kg-nál kisebb. Olyan kész bébiételek, amelyek alapja a búzadara, gyümölcsök és hús, nikkelben szegényebbnek bizonyultak, mint a felnőttek átlagos tápláléka (Anke és mtsai, 1983). Az USA 28 különböző városából származó 9-12 éves gyermekek átlagosan 451 µg nikkelt vettek magukhoz naponta, az étkezési szokások nagyban befolyásolták a nikkelfogyasztást (228—69 µg naponta) (Murthy és mtsai, 1973). Későbbi vizsgálatok az USA felnőtt lakosságának nikkelfelvételét illetően 165 ± 11 µg/nap nikkelfogyasztást mutattak, illetőleg 75 ± 10 µg/418 J volt az átlagérték kilenc intézményi étrendnél. Ez a szárazanyagban 270 ± 20 µg/kg nikkel %-arányt jelent (Myron és mtsai, 1978). A száraz élelmiszerre vonatkoztatott nikkelkoncentráció 190—410 µg/kg közé esett. Az eddig elérhető eredmények alapján az ember nikkelhiányára nem lehet következtetni.

ÖSSZEFOGLALÁS

Összegezve meg lehet állapítani, hogy a nikkel esszenciális az ember és az állatok számára. A nikkel növényi enzimeknek alkotórésze. A növények nikkelkoncenctrációja fajspecifikus és szignifikánsan függ a körzet geológiai eredetétől. A nikkeligényt ismerjük. Közép-Európában az élelmiszerek és takarmányok több nikkelt tartalmaznak a szükségletnél. Nincs semmi jel arra, hogy az NDK-ban, Csehszlovákiában vagy Magyarországon elsődleges nikkelhiány lenne.

Ki kell hangsúlyozni, hogy a másodlagos nikkelhiány azonban lehetséges. Ezt a Menke-féle göndörhaj-betegséghez vagy az Acrodermatitis enterophathica-hoz hasonlóan nem lehet kizárni. Az ember és az állatok nikkelfelhasználására genetikai rendellenességek hatással vannak.

SUMMARY

It can be summarized that Ni is essential for man and animal. Ni is a component of plant enzymes. The Ni-concentration is species-specific and

significantly influenced by the geological origin of the site. The Ni requirement is known. Feed- and food-stuffs in Middle Europe are Ni-richer than the requirement. There are no indications of primary Ni-deficiency of animals and human beings in GDR, CSSR and Hungary.

It must be underlined, that secondary Ni-deficiency is absolutely possible. It can also not be excluded that, similar to Menke's kinky hair disease or Acrodermatitis enterophatica, Ni-utilization in humans and animals can be influenced by genetic defects.

IRODALOM

Abdulla, M., Jagerstad, M., Kolar, K., Norden, A., Schütz, A., Svensson, S.: In: Bratter, P., Schramel, P. (eds.): Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology. W. de Gruyter Berlin, New York, p. 75 (1983).

Addams, M. W. W., Mortenson, L. E., Chen, J. S.: Biochim. Biophys. Acta 594, 105 (1981).

Albracht, S. P. J., Graf, E.-G., Thauer, R. K.: FEBS Letters 140, 311 (1982).

Alexander, F. W., Clayton, B. E., Delves, H. T.: Q. J. Med. (New Ser.) XLIII, 89 (1974).

Anke, M.: Tag.-Ber., Akad. Landw.-Wiss. DDR, Berlin, 132, 197 (1973).

Anke, M.: In: Abdulla, M. (ed.): Health Effects and Interactions of Essential and Toxic Elements (Abstracts) Studentliteratur Lund, p. 25 (1983).

Anke, M., Groppel, B., Kronemann, H., Grün, M.: In: Press WHO Nickel-Symposium in Lyon (1983).

Anke, M., Groppel, B., Nordmann, S., Kronemann, H.: In: Anke, M., Baumann, W., Bräunlich, H., Brückner, Chr. (eds.): Spurenelement-Symposium 4. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena p. 19 (1983).

Anke, M., Groppel, B., Riedel, E., Schneider, H.-J.: In: Brown, S., Sunderman, F., W. Jr. (eds.): Nickel Toxicology, Academic Press, London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco, p. 65 (1980).

Anke, M., Grün, M., Dittrich, B., Groppel, B., Hennig, A.: In: Hoekstra, W. G., Suttie, J. W., Ganther, H. E., Mertz, W. (eds.): Trace Element Metabolism in Animals 2. p. 715 (1974).

Anke, M., Grün, M., Groppel, B., Kronemann, H.: Zbl. Pharmazie, Pharmakotherapie und Laboratoriumsdiagnostik 121, 474 (1982).

Anke, M., Grün, M., Groppel, B., Kronemann, H.: In: Sarkar, B. (ed.): Biological Aspects of Metals and Metal-Related Diseases. Raven Press, New York, p. 89 (1983).

Anke, M., Grün, M., Hoffmann, G., Groppel, B., Gruhn, K., Faust, H.: In: Anke, M., Schneider, H.-J. (eds.): Mengen- und Spurenelemente 1. Wissenschaftl. Publikationen Karl-Marx-Univ. Leipzig, p. 189 (1981).

Anke, M., Grün, M., Kronemann, H.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena, p. 237 (1980).

Anke, M., Grün, M., Kronemann, H.: In: Brown, S., Sunderman, F. W. Jr. (eds.): Nickel Toxicology, Academic Press, London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco, p. 70 (1980).

Anke, M., Grün, M., Partschefeld, M.: Arch. Tierernährung 26, 740 (1976).

Anke, M., Hennig, A., Grün, M., Partschefeld, M., Groppel, B., Lüdke, H.: Arch. Tierernährung 27, 25 (1977).

Anke, M., Kronemann, H., Groppel, B., Hennig, A., Meissner, D., Schneider, H.-J.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena, p. 3 (1980).

Anke, M., Partschefeld, M., Grün, M., Groppel, B.: Arch. Tierernährung 28, 83 (1978).

Anke, M., Partschefeld, M., Kursa, J., Kroupova, V.: Wiss. Ztschr. F. Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturwiss. R. 32, 809 (1983).

Anke, M., Schmidt, A., Groppel, B., Kronemann, H.: In: Anke, M., Baumann, W., Braunlich, H., Brückner, Chr. (eds.): Spurenelement-Symposium 4. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena p. 97 (1983).

Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena p. 375 (1980).

Anke, M., Schneider, H.-J., Grün, M., Lösch, E., Fuchs, M.: Nickel und Herzinfarkt. In Press (1984).

Balch, W. E., Fox, G. E., Magrum, L. J., Woese, C. R., Wolfe, R. S.: Microbiol. Rev. 43, 260 (1979).

Bartha, R., Ordal, E. J.: J. Bacteriol. 89, 1015 (1965).

Becker, G., Dörstelmann, U., Fromberger, U., Forth, W.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ., Jena, p. 79 (1980).

Brooks, R. R.: In: Nriagu, J. O. (ed.): Nickel in the Environment, Wiley, New York (1980).

Cammack, R., Patil, D., Aguirre, R., Hatchikian, E. C.: FEBS Letters 142, 289 (1982).

Daniels, L., Fuchs, G., Thauer, R. K., Zeikus, J. G.: J. Bacteriol. 132, 118 (1977).

Diekert, G., Klee, B., Thauer, R. K.: Arch. Microbiol. 124, 103 (1980).

Diekert, G., Klee, B., Thauer, R. K.: Arch. Microbiol. 127, 273 (1980).

Diekert, G., Konheiser, U., Piechulla, K., Thauer, R. K.: J. Bacteriol. 148, 459 (1981).

Dixon, N. E., Blakeley, R. L., Zerner, B.: Can. J. Biochem. 58, 469 (1980).

Dixon, N. E., Gazzola, C., Asher, C. J., Lee, D. S. W., Blakeley, R. L., Zerner, B.: Can. J. Biochem. 58, 474 (1980).

Dixon, N. E., Gazzola, C., Blakeley, R. L., Zerner, B.: J. Amer. Chem. Soc. 97, 4131 (1975).

Duke, J. M.: In: Nriagu, J. O. (ed.): Nickel in the Environment. J. Wiley and Sons, Inc. New York, Chichester, Brisbane, Toronto p. 27 (1980).

Ellefson, W. L., Whitman, W. B., Wolfe, R. S.: Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) 79, 3707 (1982).

Fishbein, W. N., Smith, M. J., Nagarajan, K., Scurzi, W.: Fed. Proc. Amer. Soc. Exp. Biol. 35, 1643 (1976).

Forth, W., Rummel, W.: In: Skoryna, S. C., Waldron-Edward, D. (eds.): Intestinal Absorption of Metal Ions, Trace Elements and Radionuclides. New York, Pergamon Press, p. 173 (1971).

Friedrich, C. G., Schneider, K., Friedrich, B.: J. Bacteriol. 152, 42 (1982).

Graf, E. G., Thauer, R. K.: FEBS Letters 136, 165 (1981).

Groppel, B., Anke, M.: In: Anke, M., Baumann, W., Bräunlich, H., Brückner, Chr. (eds.): Spurenelement-Symposium 4. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena, p. 156 (1983).

Groppel, B., Anke, M., Grün, M.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena, p. 269 (1980).

Henkin, R. I., Bradley, D. F.: Life Sci. 9, 701 (1970).

Hennig, A., Jahreis, G., Anke, M., Partschefeld, M., Grün, M.: Arch. Tierernährung 28, 267 (1978).

Kirchgessner, M., Perth, J., Schnegg, A.: Arch. Tierernährung 30, 805 (1980).

Kirchgessner, M., Roth-Maier, D. A., Schnegg, A.: In: McHowell, J., Gawthorne, J. M., White, C. L. (eds.): Trace Element Metabolism in Man and Animals 4. Austral. Acad. Sci. Canberra, p. 621 (1981).

Kirchgessner, M., Roth-Maier, D. A., Spörl, R.: Z. Tierphysiol., Tierernährung u. Futtermittelkde. 44, 233 (1980).

Kirchgessner, M., Roth-Maier, D. A., Spörl, R.: Arch. Tierernährung 31, 21 (1981).

Kirchgessner, M., Schnegg, A.: Bioinorg. Chem. 6, 155 (1976).

Kirchgessner, M., Schnegg, A.: Nutr. Metab. 23, 62 (1979).

Kirchgessner, M., Schnegg, A.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena, p. 27 (1980).

Kirchgessner, M., Schnegg, A.: In: Nriagu, J. O. (ed.): Nickel in the Environment. J. Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, p. 635 (1980).

Kirchgessner, M., Schnegg, A.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena, p. 23. (1980).

Kirchgessner, M., Schnegg, A.: Ann. Nutr. Metab. 25, 307 (1981).

Kirkpatrick, D. C., Coffin, D. E.: J. Sci. Food Agric. 26, 43 (1975).

Klucas, R. V., Hanus, F. J., Russel, S. A., Evans, H. J.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 80, 2253 (1983).

Kovalskij, V. V.: Geochemische Ökologie. Biogeochemie. VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag, Berlin (1977).

Kronemann, H., Anke, M., Thomas, S., Riedel, E.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena, p. 221 (1980).

Linder, M. C.: In: Stave, U. (ed.): Perinatal Physiology, 2nd Ed, New York, Plenum, p. 425 (1978).

Ljungdahl, L. G., Wood, H. G.: Ann. Rev. Microbiol. 23, 515 (1969).

Ljungdahl, L. G., Wood, H. G.: In: Vitamin B_{12}, Vol. II. D. Dolphin (ed.): New York: Academic Press, p. 165 (1982).

Makkar, H. P. S., Sharma, O. P., Pal, R. N., Negi, S. S.: J. Dairy Sci. 63, 785 (1980).

Murthy, G. K., Rhea, U. S., Peeler, J. T.: Environm. Sci. Technol. 7, 1042 (1973).

Myron, D. R., Zimmerman, T. J., Shuler, T. R., Klevay, L. M., Lee, D. E., Nielsen, F. H.: Amer. J. Clin. Nutr. 31, 527 (1978).

Nielsen, F. H.: In: Mertz, W., Cornatzer, W. E. (eds.): Newer Trace Elements in Nutrition. Dekker, New York, p. 215 (1971).

Nielsen, F. H.: In: Hoekstra, W. G., Suttie, J. W., Ganther, H. E., Mertz, W. (eds.): Trace Element Metabolism in Animals 2. Baltiomore, University Park Press, p. 381 (1974).

Nielsen, F. H.: Biol. Trace Element Res. 2, 199 (1980).

Nielsen, F. H.: J. Nutr. 110, 965 (1980).

Nielsen, F. H.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena, p. 33 (1980).

Nielsen, F. H.: In: Liss, A. R. (ed.): Clinical, Biochemical, and Nutritional Aspects of Trace Elements. New York, p. 379 (1982).

Nielsen, F. H., Myron, D. R.: Proc. ND Acad. Sci. 34, 31 (1980).

Nielsen, F. H., Myron, D. R., Givand, S. H., Ollerich, D. A.: J. Nutr. 105, 1607 (1975).

Nielsen, F. H., Myron, D. R., Givand, S. H., Zimmerman, T. J., Ollerich, D. A.: J. Nutr. 105, 1620 (1975).

Nielsen, F. H., Ollerich, D. A.: Fed. Proc. 33, 1767 (1974).

Nielsen, F. H., Sauberlich, H. E.: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 134, 845 (1970).

Nielsen, F. H., Shuler, T. R., Zimmerman, T. J., Collings, M. E., Uthus, E. O.: Biol. Trace Element Res. 1, 325 (1979).

Onkelinx, C., Becker, J., Sunderman, F. W., Jr.: Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol. 6, 663 (1973).

Partridge, C. D., Yates, U. G.: Biochem. J. 204, 339 (1982).

Pfaltz, A.: Helv. Clin. Acta 65, Fasc. 3, 828 (1982).

Polacco, J. C.: Plant Science Letters 10, 249 (1977).

Ragsdale, S. W., Ljungdahl, L. G., Der Vartanian, D. V.: Biochem. and Biophysical Res. Communications 108, 658 (1982).

Rees, T. A. V., Bekheet, I. A.: Planta 156, 385 (1982).

Riedel, E., Anke, M., Schwarz, S., Regius, A., Szilágyi, M., Löhnert, H.-J., Flachowsky, G., Zenker, G., Glös, S.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena, p. 55 (1980).

Sapek, A., Sapek, B., Lambert, J.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena, p. 215 (1980).

Schellner, G.: Diss. Landw. Fakultät der F. Schiller-Univ. Jena (DDR) (1962).

Schnegg, A., Kirchgessner, M.: Z. Tierphysiol., Tierernährung u. Futtermittelkde. 36, 61 (1975).

Schnegg, A., Kirchgessner, M.: Nutr. Metab. 19, 268 (1975).

Schnegg, A., Kirchgessner, M.: Arch. Tierernährung 26, 543 (1976).

Schnegg, A., Kirchgessner, M.: Int. Z. Vit. Ernährungsforschung 46, 96 (1976).

Schnegg, A., Kirchgessner, M.: Zbl. Vet. Med. 24, 242 (1977).

Schnegg, A., Kirchgessner, M.: Int. Z. Vit. Ernährungsforschung 47, 274 (1977).

Schnegg, A., Kirchgessner, M.: Z. Tierphysiol., Tierernährung u. Futtermittelkde. 38, 200 (1977).

Schnegg, A., Kirchgessner, M.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena, p. 11 (1980).

Schnegg, A., Kirchgessner, M.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena, p. 17 (1980).

Schneider, H.-J., Anke, M., Klinger, G.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena, p. 277 (1980).

Schroeder, H. A.: J. Nutr. 94, 475 (1968).

Spears, J. W., Hatfield, E. E.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller-Univ. Jena, p. 47 (1980).

Spears, J. W., Hatfield, E. E., Forbes, R. M.: J. Anim. Sci. 48, 649 (1979).

Spears, J. W., Hatfield, E. E., Forbes, R. M., Koenig, S. E.: J. Nutr. 108, 313 (1978).

Sunderman, F. W. Jr., Decsy, M. I., McNeely, M. D.: Ann. NY Acad. Sci. 199, 300 (1972).

Sunderman, F. W. Jr., Nomoto, S., Morang, R., Nachay, U. W., Burke, C. N., Nielsen, S. W.: J. Nutr. 102, 259 (1972).

Sunderman, F. W. Jr., Shen, S. K., Reid, M. C., Alpass, P. R.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller Univ. Jena, p. 301 (1980).

Szentmihályi, S., Regius, Á., Anke, M., Grün, M., Groppel, B., Lokay, D., Pavel, J.: In: Anke, M., Schneider, H.-J., Brückner, Chr. (eds.): Nickel, Spurenelement-Symposium 3. Wissenschaftl. Publikationen F. Schiller Univ. Jena, p. 229 (1980).

Szilágyi, M., Anke, M., Szentmihályi, S.: In: Szentmihályi, S. (ed.): International Conference on Feed Additives 1. Hung. Soc. Agricult. Sci. Budapest, p. 257 (1981).

Takakuwa, S., Wall, J. D.: FEMS Microbiology Letter 12, 359 (1981).

Thauer, R. K., Brandis-Heep, A., Diekert, G., Gilles, H.-H., Graf, E. G., Jaenchen, R., Schönheit, P.: Drei neue Nickelenzyme aus anaeroben Bakterien. Sonderdruck, S. 60—64 (1983).

Thauer, R. K., Fuchs, G.: Naturwissenschaften 66, 89 (1979).

Vanselow, A. P.: In: Chapman, H. D. (ed.): Diagnostic Criteria for Plants and Soils, Div. Agricult. Sci., Univ. California, Riverside California, p. 302 (1966).

Whitman, W. B., Wolfe, R. S.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 92, 1196 (1980).

Winkler, G. R., Polacco, J. C., Eskew, D. L., Welch, R. M.: Plant. Physiol. 72, 262 (1983).

Kémiai Közlemények 65. kötet 1986 p. 383—412

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

KÖTÉSREND- ÉS VEGYÉRTÉKINDEXEK AZ AB INITIO KVANTUMKÉMIÁBAN*

MAYER ISTVÁN

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, 1525 Budapest, Pf. 17.)

Érkezett: 1985. május 26.

I. BEVEZETÉS

Mint ismeretes, a kvantumkémia molekuláris rendszerek elméleti (kvantummechanikai) leírásával foglalkozik; a tárgyalás az esetek túlnyomó részében a Born-Oppenheimer közelítésben felírt stacionárius (időtől független) Schrödinger-egyenleten alapul. A kvantumkémiai vizsgálatok célja ugyanakkor gyakran igen eltérő lehet. Így egyes esetekben pontos számértékeket kívánnak kapni valamely fizikai mennyiségre egy-egy individuális molekula vonatkozásában, hogy megpróbálják számításokkal helyettesíteni a kísérletet, illetve megjósolni annak pontos számszerű eredményét. Ez az esetek többségében ma még nem reális célkitűzés, s nekem személy szerint kétségeim is vannak ennek a "számítógép műszer helyett" programnak célravezető voltát illetően. (Speciális esetek, pl. másként megközelíthetetlen asztrokémiai problémák természetesen kivételt jelenthetnek.)

A gyakorlatban a különlegesen precíz számértékek előállításánál sokkal fontosabbak azok a vizsgálatok, amelyek során a kvantumkémiai számításokkal igyekeznek a kísérleti eredményeket azzal a pontossággal reprodukálni, amely már lehetővé teszi azt, hogy végrehajtsák az egyes kísérleti eredmények aszszignálását, interpretálását és rendszerezését.

Jellegében eltérő, de megítélésem szerint nem kevésbé fontos feladata kell legyen a kvantumkémiának az, hogy fogalmilag is kapcsolatot teremtsen a kvantummechanika és a "hagyományos" (szűkebb értelemben vett) kémia között, s lehetővé tegye, hogy megkeressük a különböző kémiai törvényszerűségek és

*Ajánlom ezt a munkát tisztelettel S c h a y Géza Professzor Úrnak, 85-ik születésnapja alkalmából.

tendenciák kvantummechanikai gyökereit. Ebből a célból kétféle irányból is el lehet indulni. Egyrészt induktív vizsgálati módszert alkalmazva a posteriori analizálhatjuk a kvantumkémiai számítások eredményeit — a hullámfüggvényeket és a különböző mennyiségek számított értékeit —, összevetve a kísérletekkel, hogy ily módon értelmezhessük a trendeket, ill. megtaláljuk az empirikus jellegű kémiai fogalmak elméleti megfelelőit. (Ilyen tipikus a posteriori elemzést tesz lehetővé pl a lokalizált pályák használata.) Másrészt ígéretesnek tűnik egy deduktív tárgyalásmód, amely közvetlenül a molekuláris rendszerben fellépő kölcsönhatások a priori analízisén alapulna; ez a feladat még nem tekinthető általános formában megoldottnak. Megjegyzendő, hogy természetesen nem lehet éles határt húzni ezek között a különböző típusú kvantumkémiai tárgyalásmódok között, s ezek nem is tekinthetők függetlennek egymástól. Így a különböző kölcsönhatások említett a priori analízisében elért minden eredmény jelentős segítséget jelenthet abban, hogy a hullámfüggvények a posteriori analízisét hatékonyabbá tehessük, és — remélhetően — abban is, hogy jobb számítási módszereket fejleszthessünk ki.

A jelen munka épp egy ilyen megközelítéssel foglalkozik: a Born-Oppenheimer Hamilton-operátor a priori analízisével kapcsolatos bizonyos eredményeinkből [1] kiindulva azt vizsgáljuk, hogy miként lehet minél több "kémiai" információt kinyerni a különböző molekulákra végzett ab initio számítások során kapott hullámfüggvényekből a posteriori analízisük segítségével. Mielőtt azonban rátérnénk a konkrét eredmények és javaslatok ismertetésére, célszerűnek látszik megvizsgálni, hogy tulajdonképpen miért is van szükség a Born-Oppenheimer Hamilton-operátor speciális kémiai szempontú analízisére, hiszen nyilvánvalónak látszik, hogy ez a Hamilton-operátor jó pontossággal számot ad minden kémiailag fontos kölcsönhatásról. Azonban ez az operátor egyedi részecskékre — elektronokra és magokra — vonatkozik, és — bár implicite nyilván tartalmazza — explicite nem tükrözi az olyan jól ismert kémiai tényeket, mint pl. az atomok közötti kölcsönhatások elsődlegesen páronkénti jellegét és gyakran jó közelítésben additív voltát,[1] sem azt, hogy léteznek hasonló kötések hasonló molekulákban, amelyek nyilvánvalóan az egyik molekuláról a másikra átvihető kölcsönhatások eredményeként jönnek létre. Nem tükrö-

[1] Természetesen vannak a molekulákban három- és többtest effektusok is. Ezek azonban a legtöbb esetben értelmezhetők mint a páronkénti kölcsönhatások között fellépő "interferenciák" eredményei. (Elég itt emlékeztetni arra, hogy a csak egy- és kétcentrumú kölcsönhatásokat tartalmazó Hückel, CNDO stb. modellekben sem észlelünk tökéletes additivitást, és így megfigyelhetők háromtest stb. effektusok.)

zi, mert az ab initio kvantumkémiai leírásmód nem tartalmazza közvetlenül az olyan alapvető kémiai fogalmakat, mint a molekulákat alkotó atomok és a kémiai kötések, amelyek összetartják őket. Lényegében arról van szó, hogy amíg a kvantummechanika egyenletei az adott rendszert (pl. molekulát, kristályt) alkotó részecskék együttesére vonatkoznak, addig a kémiai gondolkodásmód különböző alegységek (atomok, kötések, csoportok, molekulák) fogalmi rendszerével operál, mely alegységek tulajdonságai nagymértékben transzferábilisak — éppen ez az, ami a kémiai általánosítást lehetővé teszi.

A kétféle (kvantumkémiai, illetve kémiai) leírásmód közötti különbség áthidalását nagyon megnehezíti az, hogy az elektronok egymástól megkülönböztethetetlenek lévén, a hullámfüggvény felírása során nem lehet az egyes elektronokat korrekt módon az egyes atomokhoz (kötésekhez stb.) rendelni, s így a szokásos formalizmus keretében nehéz a fent említett, kémiai értelemmel bíró alegységek szabatos kvantummechanikai leírását adni.

A fenti problémák megoldásának kulcsát a nem ortogonális bázisfüggvényekre vonatkozó másodkvantált formalizmus adhatja meg. Ugyanis a gyakorlati kvantumkémia véges bázis (LCAO) kifejtésekkel dolgozik; ugyanakkor épp az LCAO formalizmus[2] lehet a megfelelő híd a kvantumkémiai és kémiai leírásmód között, hiszen pl. egy molekula elektronszerkezetéről ténylegesen csak az atompályák fogalmán keresztül tudunk magunknak konkrét kvalitatív elképzelést kialakítani. Célszerű tehát az LCAO képet a tárgyalásmód középpontjába helyezni, s nem — mint pedig azt a legtöbb kvantumkémiai elmélet teszi — egy utólag bevezetett kényszerű közelítés elemének tekinteni.[3]

A különböző atomokon centrált pályák átfedése kémiailag nagyon fontos kölcsönhatásokat tükröz, amelyek hasonlóak, ha hasonló csoportok vannak különböző molekulákban. Bármely ortogonalizációs eljárás összekeveri a molekula különböző részein centrált pályákat, s az így fellépő globális effektusok lerontják a lokális átfedési kölcsönhatások átvihetőségét; következésképp kívánatos, hogy közvetlenül az eredeti nem ortogonális bázissal dolgozzunk.

[2]Itt "LCAO formalizmuson" általános értelemben az olyan (véges) bázisok alkalmazását értjük, ahol minden bázisfüggvény valamelyik atomhoz van rendelve ("ott centrált").

[3]Gondoljunk pl. arra, hogy a Hartree-Fock-Roothaan SCF-LCAO-MO egyeleteket - helyesen - a Hartree-Fock integro-differenciálegyenletek közelítő megfelelőjeként szokták tárgyalni. Mi itt azonban egy olyan elmélet kifejlesztésére gondolunk, amely eleve a véges bázisú LCAO leírásra épülne, mintegy erényre fordítva azt a szükséget, hogy a tényleges számításokban az egyes atomokon felvett bázis lehet jó esetben nagy, de sohasem teljes, így pl. a bázis túltelített voltának - lineáris függőségének - problémája nem lép fel az elméletben. (Ez persze nem jelenti azt, hogy nagy bázisok esetén közelítő lineáris függőségek ne okozhatnának numerikus problémákat.)

A nem ortogonális bázisfüggvényekre vonatkozó másodkvantált formalizmus előnyeit a következőképp lehet összefoglalni:

1. Lehetővé teszi, hogy maximálisan kihasználjuk az LCAO formalizmusban rejlő konceptuális lehetőségeket.

2. Módot ad arra, hogy az eredeti, nem ortogonális atompályák bázisával dolgozzunk.

3. Másodkvantált formalizmusban a Hamilton-operátor nem az egyedi elektronokra vonatkozik, hanem a bázispályákra felírt integrálok segítségével építhető fel; az integrálok (az elektronoktól eltérően) könnyen klasszifikálhatók az érintett centrumok szerint.

4. A másodkvantált formalizmus alkalmazása automatikusan biztosítja a hullámfüggvény antiszimmetriáját a különböző alegységek között is, ami különben egy gyakran nem triviális feladatot jelentene.

II. KELTŐ ÉS ELTÜNTETŐ OPERÁTOROK

("Vegyes" másodkvantált formalizmus nem ortogonális bázis esetére)

A nem ortogonális $\{\chi_\mu\}$ bázisra vonatkozó másodkvantált formalizmus kidolgozásához (Longuet-Higgins [2] nyomán) az ortonormált esetre vonatkozó ismert eredményekből lehet kiindulni, oly módon, hogy az egyelektron-pályáknak ugyanabban az alterében egy ortonormált bázist is felveszünk.

Legyenek a $\chi_\mu = \chi_\mu(\vec{r}, \sigma)$ spinpályák a vizsgálandó nem ortonormált $\{\chi_\mu\}$ bázis bázisfüggvényei; az $\underline{\underline{S}}$ átfedési mátrix elemei pedig:

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle . \tag{1}$$

Bevezetjük az ugyanazt az alteret kifeszítő $\{\psi_\mu\}$ Löwdin-ortogonalizált segédbázist is:

$$\psi_\mu = \sum_\nu S^{-1/2}_{\nu\mu} \chi_\nu . \tag{2}$$

Itt és a továbbiakban az $S^{-1/2}_{\mu\nu}$ egyszerűsített jelölést használjuk az $\underline{\underline{S}}^{-1/2}$ mátrix μ, ν-edik elemére. (Hasonlóan értendők az $S^{1/2}_{\mu\nu}$, $S^{-1}_{\mu\nu}$ stb. jelölések is.) Ahol külön nem jelöljük másként, a görög összegző indexek a teljes bázison végigfutnak.

A $\{\psi_\mu\}$ bázisban a szokásos módon bevezetjük a másodkvantált formalizmust. (Longuet-Higgins [2] jelöléseit használjuk, melyek lehetővé teszik, hogy könnyen megkülönböztessük egymástól a különböző bázisokhoz tartozó spinpályákat, ill. a nekik megfelelő operátorokat.)

A ψ_μ spinpályához a $\hat{\psi}_\mu^+$ keltő operátor rendelhető, és a szokásos módon a megfelelő $\hat{\psi}_\mu^-$ eltüntető operátor ennek adjungáltja:

$$\hat{\psi}_\mu^- = (\hat{\psi}_\mu^+)^\dagger. \tag{3}$$

Mivel a $\{\psi_\mu\}$ bázis ortonormált, ezekre az operátorokra a szokásos fermion antikommutációs összefüggések érvényesek:

$$\{\hat{\psi}_\mu^+; \hat{\psi}_\nu^+\} = \{\hat{\psi}_\mu^-; \hat{\psi}_\nu^-\} = 0; \{\hat{\psi}_\mu^+; \hat{\psi}_\nu^-\} = \delta_{\mu\nu}. \tag{4}$$

Így az elektronszám-operátor

$$\hat{N} = \sum_\mu \hat{\psi}_\mu^+ \hat{\psi}_\mu^-, \tag{5}$$

ill. a Hamilton-operátor is a megszokott formában írható fel:

$$\hat{H} = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{\mu,\nu} \langle \psi_\mu | \hat{h} | \psi_\nu \rangle \hat{\psi}_\mu^+ \hat{\psi}_\nu^- + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\mu,\nu,\rho} [\psi_\lambda \psi_\mu | \psi_\nu \psi_\rho] \hat{\psi}_\lambda^+ \hat{\psi}_\mu^+ \hat{\psi}_\rho^- \hat{\psi}_\nu^- \tag{6}$$

Itt Z_A az A-adik mag magtöltése, R_{AB} a magok közötti távolság,

$$\hat{h} = \hat{T} - \sum_A \frac{Z_A}{r_A}, \tag{7}$$

a Hamilton-operátor egyelektronos része, ($\hat{T} = -\frac{1}{2}\Delta$ a kinetikus energia operátora, r_A az A-adik magtól mért távolság) és a kételektronos integrálokra az $[12|12]$ jelölési konvenciót alkalmazzuk.

A $\{\psi_\mu\}$ és $\{\chi_\mu\}$ bázisokat összekötő egyenlet inverzét is felírhatjuk, azaz

$$\chi_\mu = \sum_\nu S_{\nu\mu}^{1/2} \psi_\nu. \tag{8}$$

Eszerint a χ_μ spinpályák mint a ψ_ν spinpályák lineáris kombinációi írhatók fel. Célszerű tehát a megfelelő $\hat{\chi}_\mu^+$ keltő operátorokat a $\hat{\psi}_\nu^+$ keltő operátorok ugyanilyen lineáris kombinációiként definiálni:

$$\hat{\chi}_\mu^+ = \sum_\nu S_{\nu\mu}^{1/2} \hat{\psi}_\nu^+. \tag{9}$$

Az egyelektronos esetet vizsgálva könnyen belátható, hogy ez az egyetlen szóba jöhető definíció, legyen ugyanis vac a vákuumállapot, akkor írhatjuk bra-ket jelölésben az egyelektronos hullámfüggvényeket mint $|\psi_\mu> = \hat{\psi}^+_\mu|\mathrm{vac}>$, illetve $|\chi_\mu> = \chi^+_\mu|\mathrm{vac}>$. Vagyis:

$$\hat{\chi}^+_\mu|\mathrm{vac}> = |\chi_\mu> = |\sum_\nu S^{1/2}_{\nu\mu}\psi_\nu> = \sum_\nu S^{1/2}_{\nu\mu}|\psi_\nu> = \sum_\nu S^{1/2}_{\nu\mu}\hat{\psi}^+_\nu|\mathrm{vac}>, \quad (10)$$

ami épp visszadja a (9)-et. A determinánsok ismert tulajdonságai alapján be lehet látni, hogy a (9) definíció megfelelő a többelektronos esetekben is.

A $\hat{\chi}^+_\mu$ keltő operátor adjungáltjaként definiálható a $\hat{\chi}^-_\mu$ operátor,

$$\hat{\chi}^-_\mu = (\hat{\chi}^+_\mu)^+ = \sum_\nu S^{1/2}_{\nu\mu}\hat{\psi}^-_\nu, \quad (11)$$

amely tehát formálisan egy eltüntető operátor. $\hat{\chi}^-_\mu$ azonban a következő sajátságos antikommutációs tulajdonsággal rendelkezik:

$$\{\hat{\chi}^+_\mu; \hat{\chi}^-_\nu\} = S_{\nu\mu} \qquad (\neq \delta_{\mu\nu}!). \quad (12)$$

Ez azt jelenti, hogy nem ortogonális bázis esetén egy keltő operátor adjungáltja nem egy "valódi" eltüntető operátor: nem viselkedik úgy, ahogy a szokásos eltüntető operátorok ortonormált bázis esetén.

A $\hat{\phi}^-_\mu$ "valódi" eltüntető operátor definíciója

Könnyű belátni, hogy a $\hat{\chi}^-_\nu$ operátorok lineáris kombinációjaként képezhető a

$$\hat{\phi}^-_\mu = \sum_\nu S^{-1}_{\nu\mu}\hat{\chi}^-_\nu \quad (13)$$

operátor, amely a $\hat{\chi}^+_\mu$ keltő operátorral már a szokásos fermion antikommutációs összefüggéseket adja:

$$\{\hat{\chi}^+_\mu; \hat{\phi}^-_\nu\} = \delta_{\mu\nu}. \quad (14)$$

Ez azt mutatja, hogy $\hat{\phi}^-_\mu$ tekintendő a χ_μ spinpályához rendelt "valódi" eltüntető operátornak, hiszen pontosan ugyanúgy hat, mint a szokásos eltüntető operátorok az ortonormált esetben:

$$\hat{\phi}^-_\mu\hat{\chi}^+_\mu|\mathrm{vac}> = |\mathrm{vac}>; \quad \hat{\phi}^-_\nu\hat{\chi}_\mu|\mathrm{vac}> = 0 \qquad (\nu \neq \mu). \quad (15)$$

A $\hat{X}_\mu^+$ és $\hat{\phi}_\nu^-$ operátorokra a szokásos másodkvantálási formalizmus minden módszere (pl. W i c k-tétel) használható, s a bázis átfedő volta csak a $\hat{\phi}_\mu^- \neq (\hat{X}_\mu^+)^\dagger$ egyenlőtlenségben mutatkozik meg, azaz abban, hogy a "valódi" eltüntető operátor nem a keltő operátor adjungáltja.

Ugyanezekhez a $\hat{\phi}_\mu^-$ operátorokhoz úgy is eljuthatunk, hogy definiálunk a $\{\chi_\mu\}$ pályák alterében egy

$$\phi_\mu = \sum_\nu S^{-1}_{\nu\mu} \chi_\nu \tag{16}$$

biortogonális (reciprok) bázist is. (Mint látható, $\langle \phi_\mu | \chi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}$ — innen a biortogonális elnevezés.) Hasonlóan ahhoz, ahogy fent bevezettük a $\hat{X}_\mu^+$ keltő operátorokat, most bevezethetjük a biortogonális bázisra vonatkozó $\hat{\phi}_\mu^+$ keltő operátorokat is; ez utóbbiak adjungáltjai:

$$\hat{\phi}_\mu^- = (\hat{\phi}_\mu^+)^\dagger \tag{17}$$

épp a χ_μ spinpályákhoz rendelhető "valódi" eltüntető operátorok. (Hasonlóan, $\hat{X}_\mu^-$ a ϕ_μ pálya vonatkozásában viselkedik "valódi" eltüntető operátorként.)

A továbbiakban minden kifejezést olyan alakra hozunk, amely csak a nem ortogonális $\{\chi_\mu\}$ bázisra vonatkozó $\hat{X}_\mu^+$ keltő és a hozzájuk rendelhető $\hat{\phi}_\mu^-$ "valódi" eltüntető operátorokat tartalmazza.

III. AZ ATOMI TÖLTÉS OPERÁTORA

Ha az (5) elektronszám-operátorban a $\hat{\psi}_\mu^+$ operátorokat a $\hat{X}_\mu^+$ operátorokon keresztül, a $\hat{\psi}_\mu^-$ operátorokat pedig a $\hat{\phi}_\mu^-$ operátorokon keresztül fejezzük ki, egyszerű algebrai átalakítások után kapjuk:

$$\hat{N} = \sum_\mu \hat{X}_\mu^+ \hat{\phi}_\mu^- = \sum_A \hat{N}_A, \tag{18}$$

vagyis az elektronszám-operátor automatikusan az

$$\hat{N}_A = \sum_{\mu \in A} \hat{X}_\mu^+ \hat{\phi}_\mu^- \tag{19}$$

atomi töltés (populáció) operátorok összegére esik szét. (Itt és a továbbiakban a $\mu \in A$ jelölés azt mutatja, hogy az összegzés csak az A atomon centrált spinpályákra terjed ki.

Az $\hat{N}_A$ atomi töltés operátoroknak sajátfüggvényei az általános értelemben vett Heitler-London típusú (azaz ionos tagokat nem tartalmazó VB) hullámfüggvények, amelyek úgy állíthatók elő, hogy minden atomra meghatározott számú elektront "helyezünk" s a hullámfüggvény különböző tagjaiban legfeljebb csak az egyes atompályák betöltését változtatjuk. $\hat{N}_A$ sajátértéke ilyen esetben épp az adott atom pályáin lévő elektronok száma, ami azt mutatja, hogy tényleg jogosult a (19) operátort az atomi töltés operátorának nevezni (lásd még lejjebb is).

Várható értékek

Be lehet látni [1, 3], hogy a $\hat{\chi}_\mu^+\hat{\phi}_\mu^-$ operátor várható értékére általánosan érvényes a következő összefüggés:

$$\langle \hat{\chi}_\mu^+\hat{\phi}_\nu^- \rangle = (\underline{\underline{PS}})_{\nu\mu}, \tag{20}$$

ahol a $\underline{\underline{P}}$ mátrix az elsőrendű sűrűségmátrix LCAO kifejtési együtthatóit[4] tartalmazza:

$$\rho_1(\vec{r}, \sigma; \vec{r}', \sigma') = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}\chi_\mu(\vec{r}, \sigma)\chi_\nu^*(\vec{r}', \sigma'). \tag{21}$$

Egydeterminánsos hullámfüggvény esetén

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{occ} c_{i,\mu}\, c_{i,\nu}^*, \tag{22}$$

ahol a $c_{i,\mu}$ -k az i-edik betöltött molekula-spinpálya LCAO koefficiensei.

A (20) egyenlőség felhasználásával kapjuk

$$\langle \hat{N}_A \rangle = \sum_{\mu\in A} \langle \hat{\chi}_\mu^+\hat{\phi}_\mu^- \rangle = \sum_{\mu\in A} (\underline{\underline{PS}})_{\mu\mu} = \sum_{\mu\in A}\sum_\nu P_{\mu\nu}S_{\nu\mu} = Q_A^e, \tag{23}$$

azaz $\hat{N}_A$ <u>várható értéke éppen a Mulliken-féle bruttó atomi populáció az A atomon</u>. Ez az eredmény azt mutatja, hogy (a jelentős bázisérzékenységével kapcsolatos ismert probléma ellenére) a Mulliken-féle atomi töltésnek ki-

[4] Átfedő bázis esetén célszerű különbséget tenni az elsőrendű sűrűségmátrix "LCAO kifejtése" és "LCAO reprezentációja" között - az előbbihez a $\underline{P}$ mátrix, az utóbbihoz a $\underline{\underline{PS}}$ mátrix rendelhető [4].

tüntetett szerepe van az LCAO formalizmus keretében: ez az az atomtöltés-definíció, amely konzisztens az elmélet belső, matematikai struktúrájával.

IV. A HAMILTON-OPERÁTOR

A (6) egyenletből kiindulva, egyszerű algebrai átalakítások segítségével a Hamilton-operátor is kifejezhető a $\hat{\chi}^{+}_{\mu}$ és $\hat{\phi}^{-}_{\mu}$ operátorokon keresztül. A kapott eredmény felírható úgy, hogy csak az eredeti χ_{μ} bázispályákra vonatkozó integrálok szerepeljenek [1]:

$$\hat{H} = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{\lambda,\varepsilon,\sigma} S^{-1}_{\sigma\lambda} \langle \chi_\lambda | \hat{h} | \chi_\varepsilon \rangle \hat{\chi}^{+}_{\sigma} \hat{\phi}^{-}_{\varepsilon} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\gamma,\nu,\kappa,\rho,\eta,\varepsilon} S^{-1}_{\eta\gamma} S^{-1}_{\varepsilon\nu} [\chi_\gamma \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\rho] \hat{\chi}^{+}_{\eta} \hat{\chi}^{+}_{\varepsilon} \hat{\phi}^{-}_{\rho} \hat{\phi}^{-}_{\kappa}. \tag{24}$$

Egyes esetekben célszerű lehet a Hamilton-operátort a χ_{μ} és ϕ_{μ} bázispályákat egyaránt tartalmazó integrálok segítségével felírható, formálisan egyszerűbb alakban megadni (vö. pl. [5, 6]):

$$\hat{H} = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{\varepsilon,\sigma} \langle \phi_\sigma | \hat{h} | \chi_\varepsilon \rangle \hat{\chi}^{+}_{\sigma} \hat{\phi}^{-}_{\varepsilon} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\kappa,\rho,\eta,\varepsilon} [\phi_\eta \phi_\varepsilon | \chi_\kappa \chi_\rho] \hat{\chi}^{+}_{\eta} \hat{\chi}^{+}_{\varepsilon} \hat{\phi}^{-}_{\rho} \hat{\phi}^{-}_{\kappa}. \tag{25}$$

Megvizsgálva ezeket az egyenleteket, a következő problémák vetődnek fel, amelyek nehezítik (vagy, mint látni fogjuk, inkább csak nehezíteni látszanak) a kémiailag jelentős kölcsönhatásoknak megfelelő tagok felismerését és különválasztását: Egyrészt az $\underline{\underline{S}}$ mátrix invertálása (vagy ami lényegében ugyanaz, a ϕ_{μ} pályák képzése) az egész molekulára vonatkozó "globális" effektusokat (is) tükröz, amelyek (formálisan) interferenciákat okoznak a különböző lokális kölcsönhatások között, s így lerontják ezek átvihetőségét. Másrészt e képletekben (mint az ab initio kvantumkémiai elméletben általában) három- és négycentrumú kételektronos integrálik is szerepelnek,[5] ami (for-

[5] A (24) egyenletben egy-egy tagban akár hat különböző centrumra vonatkozó index is előfordulhat. A Hamilton-operátor (25) alakjában ennek az felel meg, hogy az integrálokban "bra-vektorként" a többé-kevésbé delokalizált jellegű ϕ_{μ} pályák szerepelnek.

málisan) ellentmondásban van az atomok közötti kölcsönhatások korábban már említett páronkénti jellegével.

Azonban ezek a nehézségek csak látszólagosak: megoldásukat az ún. "báziskiterjesztési probléma" gondos analízise nyújtja. (Ez az analízis triviális módosításokkal alkalmazható az intermolekuláris kölcsönhatásoknál fellépő jól ismert "bázis-szuperpozíciós hiba" — angolul "basis set superposition error", BSSE — elméletileg megalapozott, korrekt módon való kiküszöbölésére is.)

V. A BÁZISKITERJESZTÉSI PROBLÉMA

Vizsgáljuk először az A atomra vonatkozó atomi Hamilton-operátor egyelektronos részét

$$\hat{h}_A = \hat{T} - \frac{Z_A}{r_A}, \tag{26}$$

ill. ennek hatását valamely, az A atomhoz tartozó χ_μ bázispályára ($\mu \in A$). Az eredmény nyilvánvalóan felbontható egy az A atomon centrált bázispályák alterébe eső és egy arra ortogonális komponensre:

$$\hat{h}_A \chi_\mu = \hat{P}_A \hat{h}_A \chi_\mu + (1 - \hat{P}_A)\hat{h}_A \chi_\mu, \tag{27}$$

ahol

$$\hat{P}_A = \sum_{\nu,\rho \in A} |\chi_\nu > S^{-1}_{(A)\nu\rho} < \chi_\rho| \tag{28}$$

az A atomon centrált pályák alterébe való projekció operátora. ($\underline{\underline{S}}_a^{-1}$ az A atomon belüli átfedési mátrix inverze.)

Ha az A atomon centrált bázis elég teljes ahhoz, hogy megfelelően leírja az atomon belüli effektusokat, akkor $(1 - \hat{P}_A)\hat{h}_A \chi_\mu$ várhatóan kicsi $\hat{P}_A \hat{h}_A \chi_\mu$-höz képest. Ennél is lényegesebb az, hogy nagyságától függetlenül az $(1 - \hat{P}_A)\hat{h}_A \chi_\mu$ függvény sohasem lép fel a véges bázisú atomi probléma vizsgálatánál,[6] úgyhogy bármely mennyiség, amely belőle származtatható, csak egy korlátozott fizikai értelemmel bíró (műtermék jellegű) báziskiterjesztési tagnak tekintendő; elvégre a molekuláris probléma vizsgálatánál nem az egyedi atomokra adott leírás "megjavítása" a célunk.

[6] Bármely $< \chi_\nu | \hat{h}_A | \chi_\mu >$ integrál triviálisan egyenlő $< \chi_\nu | \hat{P}_A \hat{h}_A \chi_\mu >$-vel, ha $\mu,\nu \in A$, míg minden $< \chi_\nu | (1-\hat{P}_A)\hat{h}_A \chi_\mu >$ integrál eltűnik, ha ν is az A atomon van centrálva.

Érdemes egy kicsit más szempontból is megvilágítani, hogy miért épp az $(1 - \hat{P}_A)$ tagnak van központi jelentősége a báziskiterjesztési probléma szempontjából. Ha az atomi $\{\chi_\mu;\ \mu \in A\}$ bázist kiterjesztjük valamely $\chi_\nu;\ \nu \notin A$ bázispálya hozzáadásával (amely tehát egy másik atomhoz tartozik), akkor a $\hat{h}_A$ atomon belüli operátornak általában lesznek nem zérus $\langle \chi_\nu | \hat{h}_A | \chi_\mu \rangle$ atomok közötti mátrixelemei is. Nem ortogonális bázis esetén azonban ezek a mátrixelemek még nem feltétlenül vezetnek báziskiterjesztési effektusok (pl. a χ_ν pályára való delokalizáció) megjelenéséhez, mivel esetleg maguk is csak azt tükrözik, hogy a χ_ν pályának $\langle \chi_\nu | \chi_\mu \rangle \neq 0$ átfedése van az A atomon centrált pályákkal. Ez a helyzet pl. abban a speciális esetben, amikor az A atom hidrogén és χ_μ valamely egzakt hidrogén atompálya — vagyis a $\hat{h}_A$ operátornak mint differenciáloperátornak egzakt (nem csak LCAO értelemben vett) sajátfüggvénye. Ekkor ugyanis $\hat{h}_A \chi_\mu = \varepsilon_\mu \chi_\mu$, és így $\langle \chi_\nu | \hat{h}_A | \chi_\mu \rangle = \varepsilon_\mu \langle \chi_\nu | \chi_\mu \rangle$. Ebben az esetben (legalábbis a Hamilton-operátor egyelektronos része vonatkozásában) BSSE természetszerűleg nem léphet fel, hiszen eleve az atomi probléma egzakt megoldását vettük fel, s így további pálya hozzáadása a bázishoz nem okozhat energiamélyülést, s nem változtathatja meg a hullámfüggvényt sem.

Tényleges báziskiterjesztési effektus akkor és csak akkor lép fel, ha a $\hat{h}_A$ atomon belüli operátornak van nem zérus mátrixeleme a χ_ν pályának a $\{\chi_\mu;\ \mu \in A\}$ altérre ortogonális komponensével, azaz $\chi_\nu^{ort} = \mathcal{N}(1 - \hat{P}_A)\chi_\nu$-vel is (itt $\mathcal{N}$ egy normáló tényező):

$$\langle \mathcal{N}(1 - \hat{P}_A)\chi_\nu | \hat{h}_A | \chi_\mu \rangle \neq 0, \tag{29}$$

hiszen χ_ν^{ort} az a valóban új, a korábbiaktól lineárisan független függvény, amely megjelent a bázisban. Az $(1 - \hat{P}_A)$ projekciós operátor hermiticitását kihasználva a (29) egyenlőtlenség bal oldalát írhatjuk mint $\mathcal{N}\langle \chi_\nu | (1 - \hat{P}_A)\hat{h}_A \chi_\mu \rangle$ is, vagyis a báziskiterjesztési effektus fellépése valóban épp az $(1 - \hat{P}_a)\hat{h}_A \chi_\mu$ függvényhez kapcsolódik.

Természetesen hasonló megfontolások érvényesek a Hamilton-operátor kételektronos tagjaira vonatkozóan is, vagyis az

$$\frac{1}{r_{12}} \chi_\mu(1)\, \chi_\nu(2) \qquad \mu, \nu \in A \tag{30}$$

függvénynek is csak az atomon belüli (az atomi bázisban kifejthető) $\hat{P}_A(1)\ \hat{P}_A(2)\ \frac{1}{r_{12}} \chi_\mu(1)\ \chi_\nu(2)$ komponense jelenik meg az atomi probléma vizs-

gálata során, következésképp a többi komponens báziskiterjesztési tagnak tekinthető.

A fentiek értelmében a báziskiterjesztési effektusok fellépése elkerülhető, ha az atomi operátorok által előállított függvényeknek mindig csak az atomi bázisban kifejthető komponenseit vizsgáljuk, ami ekvivalens a következő közelítések alkalmazásával ($\mu,\nu \in A$):

$$\hat{h}_A \chi_\mu = \hat{P}_A \hat{h}_A \chi_\mu \cong \sum_{\nu,\rho \in A} S^{-1}_{(A)\nu\rho} \langle \chi_\rho | \hat{h}_A | \chi_\mu \rangle \chi_\nu$$

$$\frac{1}{r_{12}} \chi_\mu(1)\, \chi_\nu(2) \cong \sum_{\varepsilon,\eta,\rho,\tau \in A} S^{-1}_{(A)\varepsilon\rho} S^{-1}_{(A)\eta\tau} [\chi_\rho \chi_\tau | \chi_\mu \chi_\nu] \chi_\varepsilon(1)\, \chi_\eta(2). \tag{31}$$

Ez az integrálokra a következő közelítések bevezetését jelenti ($\varepsilon,\kappa,\rho \in A$):

$$\langle \chi_\lambda | \hat{h}_A | \chi_\varepsilon \rangle \cong \sum_{\mu,\nu \in A} S_{\lambda\mu} S^{-1}_{(A)\mu\nu} \langle \chi_\nu | \hat{h}_A | \chi_\varepsilon \rangle$$

$$[\chi_\gamma \chi_\vartheta | \chi_\kappa \chi_\rho] \cong \sum_{\lambda,\mu,\nu,\tau \in A} S_{\gamma\nu} S_{\vartheta\lambda} S^{-1}_{(A)\lambda\mu} S^{-1}_{(A)\lambda\tau} [\chi_\mu \chi_\tau | \chi_\kappa \chi_\rho]. \tag{32}$$

E közelítések hibáját (a jobb és bal oldal különbségeként előálló maradékokat) nem kell feltétlenül elhanyagolni, hanem a megfelelő különbségeket össze lehet gyűjteni az LCAO Hamilton-operátor speciális, a véges bázis közelítő voltát kifejező tagjaivá [1]; ezek segítségével közvetlenül meghatározhatóvá válik a báziskiterjesztési effektusok nagysága a különböző esetekben.

Érdemes megjegyezni, hogy a (32) közelítések egzakt egyenlőséggé (azonossággá) válnak, ha atomon belüli integrálokról van szó ($\lambda \in A$, ill. $\gamma,\vartheta \in A$). Továbbá megemlítjük, hogy a (31) és (32) közelítésekben az egyelektronos $\hat{h}_A$ operátorra vonatkozó kifejezések egzakt egyenlőséget adnak a hidrogénatom fent említett speciális esetében is. Ekkor ugyanis a Hamilton-operátornak a közelítés maradékát tartalmazó tagja eltűnik a $\hat{h}_A \chi_\mu = \varepsilon_\mu \chi_\mu$ egyenlőség következményeként. Ez összhangban van azzal, hogy ebben az esetben $\hat{h}_A$ vonatkozásában nem lép fel a báziskiterjesztési probléma, s jól illusztrálja, hogy a báziskiterjesztési effektusokat valóban épp a vizsgált integrálközelítések maradékával kell kapcsolatba hozni.

Hasonló megfontolások érvényesek az intermolekuláris kölcsönhatások vonatkozásában is: a fentihez messzemenően hasonló analízis [1] alapján mód van arra, hogy vagy eleve kizárjuk a báziskiterjesztési tagokat pl. egy perturbációs elméletre alapított vizsgálat [7] során, vagy hogy egyszerűen explicit képlet [1] segítségével kiszámítsuk, hogy a "szupermolekulára" végzett számításban kapott energiának konkrétan mekkora az a komponense, amely a báziskiterjesztési effektusnak tulajdonítható.

VI. A HAMILTON-OPERÁTOR FELBONTÁSA

A fenti megfontolások alapján, nevezetesen a (32) integrálközelítési képletek felhasználásával (s e közelítések maradékainak összegyűjtésével) a (24) Hamilton-operátor jól definiált értelemmel rendelkező tagok összegévé alakítható át:

$$\hat{H} = \sum_{A} \hat{H}'_A + \sum_{A<B} \hat{H}_{AB} + \hat{H}^{b.ext.}. \qquad (33)$$

Itt $\hat{H}'_A$ az A-atomhoz tartozó effektív atomi Hamilton-operátor; az effektív jelző arra utal, hogy $\hat{H}'_A$ a molekula teljes, nem ortogonális bázisában pontosan ugyanúgy hat, mint az eredeti atomi Hamilton-operátor az atomi bázisban (vagyis, mintha a bázis csak az adott atom pályáit tartalmazná). Az olyan hullámfüggvények, amelyek az — akár csak LCAO értelemben — egzakt atomi hullámfüggvények antiszimmetrizált szorzataként írhatók fel, sajátfüggvényei az effektív atomi Hamilton-operátorok $\sum_A \hat{H}'_A$ összegének, s a sajátérték is épp az atomi energiák összege.

$\hat{H}_{AB}$ az A és B atomok közötti kétatomos kölcsönhatások effektív operátora, amely pont ugyanúgy hat a teljes bázisban, mint a Hamilton-operátor kölcsönhatási tagja az AB kétatomos molekula esetén (vagyis mintha a bázis csak a két érintett atomon centrált pályákat tartalmazná). $\hat{H}_{AB}$-t további, különböző fizikai értelemmel bíró komponensekre is fel lehet bontani [1]; ezek közül a vezető elektrosztatikus tagot lejjebb még diszkutálni fogjuk.

A Hamilton-operátor fennmaradó, $\hat{H}^{b.ext.}$-tel jelölt tagja a báziskiterjesztési effektusokhoz rendelhető, azaz a véges bázis alkalmazása miatt lép csak fel és valódi fizikai értelemmel nem rendelkezik; mint említettük, $\hat{H}^{b.ext.}$ a (32) integrálapproximációk maradékainak összegyűjtéséből származik.

A Hamilton-operátor különböző tagjaira vonatkozó explicit képletek [1]-ben megtalálhatók; itt nem írjuk ki ismét, csak röviden diszkutáljuk néhány fontos jellegzetességüket.

A "fizikai" operátorokban nem lépnek fel három-, ill. négycentrumos integrálok: a $\hat{H}'_A$ effektív atomi operátorok csak egycentrumos integrálokat, a $\hat{H}_{AB}$ kétatomos kölcsönhatási tagok pedig csak egy- és kétcentrumos integrálokat tartalmaznak. A Hamilton-operátor (24) alakjában szereplő, s (látszólagos) globális effektusokat tükröző $S^{-1}_{\mu\nu}$ mátrixelemek is éppen kompenzálódnak a (32) integrálközelítésekben szereplő átfedési integrálokkal. Ezek az eredmények azt jelentik, hogy a célkitűzésnek megfelelően sikerült különválasztani az atomokon belüli, illetve az atompárok közötti kölcsönhatásokat a Hamilton-operátor szintjén; ez egy megfelelő energia-partíciós séma levezetését is lehetővé tette [1]. (Három- és négycentrumú integrálok csak a "nem fizikai" $\hat{H}^{b.ext.}$ tagban lépnek fel.)

A vázolt formalizmus speciális vonása a "fizikai" $\hat{H}'_A$ és $\hat{H}_{AB}$ operátorok formálisan nem-Hermitikus volta. Ez összefügg a különböző (mégha olykor számszerűen egyforma) integrálok tudatosan nem szimmetrikus módon való kezelésével. Ez utóbbira érdemes egy konkrét példát megvizsgálni, amely lehetővé teszi annak illusztrálását, hogy miként következik ez az aszimmetria abból a koncepcióból, amelyből kiindulva vizsgáltuk a "báziskiterjesztési problémát", illetve általában különböző operátoroknak különböző függvényekre gyakorolt hatását. (A szokásos módon az egyes operátorokat mindig a tőlük jobbra álló függvényekre "hattatjuk".)

Legyen pl. χ_λ egy az A atomon centrált pálya ($\lambda \in A$), míg χ_μ legyen egy másik, B atomon centrálva ($\mu \in B \neq A$). Ekkor a $\langle \chi_\lambda | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_\mu \rangle$ integrált egy "valódi" kétcentrumú kölcsönhatási taghoz rendelhetjük, így szerepel a $\hat{H}_{AB}$ operátorban — összhangban azzal, hogy a benne szereplő "ket" az A atom magjával kölcsönhatást leíró $\frac{Z_A}{r_A}$ operátornak a B atomon centrált χ_μ pályára való hatásából származik. Valós pályák használata esetén ezzel az integrállal pontosan egyenlő a $\langle \chi_\mu | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_\lambda \rangle$ integrál. Ebben azonban $\frac{Z_A}{r_A}\chi_\lambda$ egy <u>atomon belüli</u> operátor hatását írja le egy <u>atomi</u> függvényre; az V. pontban szereplő diszkusszió szerint ezért ebből elsődlegesen az <u>atomon belüli</u> $\hat{P}_A \frac{Z_A}{r_A}\chi_\lambda$ komponens veendő figyelembe, vagyis bevezetendő a következő approximáció:

$$\langle \chi_\mu | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_\lambda \rangle \approx \langle \chi_\mu | \hat{P}_A \frac{Z_A}{r_A} \chi_\lambda \rangle = \sum_{\nu,\rho \in A} S_{\mu\rho} S^{-1}_{(A)\rho\nu} \langle \chi_\nu | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_\lambda \rangle. \quad (34)$$

A (34) jobb oldalán szereplő összeg (egy további, μ-szerinti összegzés elvégzése után) az effektív atomi $\hat{H}_A^{\prime}$ operátor képzéséhez fog hozzájárulni, míg a (34) közelítés maradéka a Hamilton-operátor "nem fizikai" $\hat{H}^{b.ext.}$ báziskiterjesztési tagjában jelenik meg.

VII. KÖTÉSREND EGYDETERMINÁNS HULLÁMFÜGGVÉNYEK ESETÉN

Mint említettük, a $\hat{H}_{AB}$ kétatomos kölcsönhatási operátor különböző fizikai értelemmel bíró tagok összegére bontható; vezető elektrosztatikus komponense az atomok elektrosztatikus kölcsönhatását írja le ponttöltés közelítésben [1]:

$$\hat{H}_{AB}^{pont} = \frac{1}{R_{AB}} (Z_A - \hat{N}_A)(Z_B - \hat{N}_B). \tag{35}$$

Bár az $\hat{N}_A$ atomi töltés (populáció) operátorok várható értéke egyenlő a Mulliken-féle bruttó atomi populációval, a (35) operátor várható értéke nem egyenlő a Mulliken-féle populációkból számolható (pontszerű) atomtöltések elektrosztatikus kölcsönhatási energiájával:

$$\langle \hat{H}_{AB} \rangle \neq \frac{1}{R_{AB}} (Z_A - Q_A^e)(Z_B - Q_B^e). \tag{36}$$

Ugyanis az $\hat{N}_A$ atomi töltés operátorok szorzatának várható értéke nem egyenlő a várható értékek (Mulliken-féle bruttó elektronpopulációk) szorzatával:

$$\langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle \neq \langle \hat{N}_A \rangle \langle \hat{N}_B \rangle = Q_A^e Q_B^e, \tag{37}$$

hanem tartalmaz egy kicsrélődési jellegű tagot is. Ez az energiapartíciós képletekben [1] is megjelenő (általában negatív) kicserélődési energia-komponens fellépését is eredményezi. Ezzel összhangban egydeterminánsos hullámfüggvény használata esetén az A és B atomok közötti kötésrendet az $\langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle$ várható érték kicserélődési komponense segítségével definiáljuk:

$$B_{AB} = 2(\langle \hat{N}_A \rangle \langle \hat{N}_B \rangle - \langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle) = 2(Q_A^e Q_B^e - \langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle). \tag{38}$$

A kötésrend e definíció szerint tehát a kétcentrumú energia nem klasszikus kicserélődési részét tükrözi (ponttöltés közelítésben).

Kiszámítva az $\langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle$ várható értéket (az [1]-ben szereplő (55b) egyenlet alapján), a következő explicit kifejezést kapjuk a kötésrendre (itt és a továbbiakban az explicit kifejezések térbeli pályákra vonatkoznak):

$$B_{AB} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} [(\underline{\underline{P}}^{\alpha}\underline{\underline{S}})_{\mu\nu}(\underline{\underline{P}}^{\alpha}\underline{\underline{S}})_{\nu\mu} + (\underline{\underline{P}}^{\beta}\underline{\underline{S}})_{\mu\nu}(\underline{\underline{P}}^{\beta}\underline{\underline{S}})_{\nu\mu}] \equiv$$

$$\equiv \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} [(\underline{\underline{D}}\underline{\underline{S}})_{\mu\nu}(\underline{\underline{D}}\underline{\underline{S}})_{\nu\mu} + (\underline{\underline{P}}^{S}\underline{\underline{S}})_{\mu\nu}(\underline{\underline{P}}^{S}\underline{\underline{S}})_{\nu\mu}]. \qquad (39)$$

Itt $\underline{\underline{D}} = \underline{\underline{P}}^{\alpha} + \underline{\underline{P}}^{\beta}$ a spinmentes "sűrűségmátrix", $\underline{\underline{P}}^{S} = \underline{\underline{P}}^{\alpha} - \underline{\underline{P}}^{\beta}$ a spinsűrűségmátrix, $\underline{\underline{S}}$ a bázis átfedési mátrixa; $\underline{\underline{P}}^{\sigma} = \sum_{i}^{occ} \underline{\underline{c}}_i^{\sigma} \underline{\underline{c}}_i^{\sigma\dagger}$, $\sigma = \alpha$ vagy β, és $\underline{\underline{c}}_i^{\sigma}$ a σ-spinű elektronnal betöltött i-edik molekulapálya LCAO koefficienseiből képzett oszlopvektor. Zárthéjú SCF számítás esetén természetesen $\underline{\underline{P}}^{\alpha} = \underline{\underline{P}}^{\beta}$, úgyhogy $\underline{\underline{P}}^{S} = \underline{\underline{0}}$ és (39) második sorában csak a $\underline{\underline{D}} = 2\underline{\underline{P}}^{\alpha} = 2\underline{\underline{P}}^{\beta}$ mátrixot tartalmazó tagot kell figyelembe venni.

A (39) kifejezésből következik, hogy ortonormált bázis ($\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{1}}$) esetén a B_{AB} kötésrend (3) kifejezése a CNDO szintű elméletből ismert W i b e r g-index [8] kifejezésébe megy át.

Kapcsolat a másodrendű sűrűségmátrixszal

Jól ismert az egydeterminánsos hullámfüggvényeknek az a jellegzetes tulajdonsága, hogy a másodrendű sűrűségmátrix kifejezhető az elsőrendű sűrűségmátrix segítségével:

$$\rho_2(1,2;\,1',2') = \rho_1(1;1')\rho_1(2;2') - \rho_1(1;2')\rho_1(2;1'). \qquad (40)$$

Itt 1,2 stb. az "első", ill. "második" elektron térbeli és spinkoordinátáinak együttesét jelöli. (40)-ben a jobb oldal második tagja a másodrendű sűrűségmátrix kicserélődési komponense.

Mi a sűrűségmátrixok M c W e e n y-féle normálását használjuk:

$$\int\int \rho_2(1,2;1,2)\,d\tau_1 d\tau_2 = N(N-1), \qquad (41$$

ahol N az elektronok száma és $d\tau = dvd\sigma$ azt jelöli, hogy az integrálásba a spinek szerinti összegezés is beleértendő. Mivel $\int \rho_1(1;1)d\tau_1 = N$, (40)-ből

és (41)-ből egyszerűen kapjuk ρ_2 kicserélődési részének normálását:

$$\iint \rho_1(1;2)\rho_1(2;1)d\tau_1 d\tau_2 = N. \tag{42}$$

Behelyettesítve ρ_1 kifejtését a $\underline{\underline{D}}$ és $\underline{\underline{P}}^S$ mátrixok segítségével kapjuk:

$$N = \frac{1}{2}\sum_A \sum_{\mu,\nu\in A} [(\underline{\underline{DS}})_{\mu\nu}(\underline{\underline{DS}})_{\nu\mu} + (\underline{\underline{P}}^S\underline{\underline{S}})_{\mu\nu}(\underline{\underline{P}}^S\underline{\underline{S}})_{\nu\mu}] +$$

$$+ \sum_{A<B} \sum_{\mu\in A} \sum_{\nu\in B} [(\underline{\underline{DS}})_{\mu\nu}(\underline{\underline{DS}})_{\nu\mu} + (\underline{\underline{P}}^S\underline{\underline{S}})_{\mu\nu}(\underline{\underline{P}}^S\underline{\underline{S}})_{\nu\mu}]. \tag{43}$$

Összevetve a (43) jobb oldalán szereplő második összeget a (39) definícióval, láthatjuk, hogy a B_{AB} kötésrend nem egyéb, mint a kétcentrumú hozzájárulás a másodrendű sűrűségmátrix kicserélődési részének normálásához.

VIII. VEGYÉRTÉK EGYDETERMINÁNS HULLÁMFÜGGVÉNYEK ESETÉN

A másodrendű sűrűségmátrix kicserélődési komponensének normálására vonatkozó (43) kifejezést átírhatjuk az egyes atomok szerint csoportosítva a különböző tagokat és elhagyva az atomok szerinti összegzést:[7]

$$2Q_A^e - \sum_{\mu,\nu\in A} (\underline{\underline{DS}})_{\mu\nu}(\underline{\underline{DS}})_{\nu\mu} = \sum_{\substack{B \\ (B\neq A)}} B_{AB} + \sum_{\mu,\nu\in A} (\underline{\underline{P}}^S\underline{\underline{S}})_{\mu\nu}(\underline{\underline{P}}^S\underline{\underline{S}})_{\nu\mu}. \tag{44}$$

A bal oldalon szereplő mennyiséget mint az A atom V_A aktuális <u>teljes vegyértékét</u> az adott molekulában definiálhatjuk:

$$V_A = 2Q_A^e - \sum_{\mu,\nu\in A} (\underline{\underline{DS}})_{\mu\nu}(\underline{\underline{DS}})_{\nu\mu}. \tag{46}$$

(Mint látni fogjuk, ez a kifejezés a teljes vegyérték általános definíciójának tekinthető.) A (44) kifejezés jobb oldalán szereplő második összeg az atom F_A <u>szabad vegyértékét</u> adja a molekulában:

[7] Mind (43), mind (44) megkapható közvetlenül a következő könnyen belátható azonosság [9] alapján is: $(\underline{\underline{DS}})^2 = 2\underline{\underline{DS}} - (\underline{\underline{P}}^S\underline{\underline{S}})^2$.

$$F_A = \sum_{\mu,\nu \in A} (\underline{\underline{P}}^S \underline{\underline{S}})_{\mu\nu} (\underline{\underline{P}}^S \underline{\underline{S}})_{\nu\mu}. \qquad (47)$$

(Ez a definíció — változtatás nélkül — csak egydeterminánsos hullámfüggvényekre érvényes.)

Ezekkel a definíciókkal (44) a következő alakot veszi fel:

$$V_A = \sum_{\substack{B \\ (B \neq A)}} B_{AB} + F_A, \qquad (48)$$

ami a vegyértékek és kötésrendek közötti legfontosabb összefüggésnek tekinthető.

Zárthéjú rendszer esetén a spinsűrűség eltűnik ($\underline{\underline{P}}^S = \underline{\underline{0}}$), így az F_A szabadvegyérték-index is zérus. Így a leggyakrabban használt zárthéjú SCF módszer esetén

$$\left.\begin{aligned} V_A &= \sum_{\substack{B \\ (B \neq A)}} B_{AB} \\ F_A &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{(zárthéjú SCF)}, \qquad (49)$$

— vagyis a vegyérték egyenlő az adott atom által képzett kötésrendek összegével. Megjegyezzük, hogy fogalmilag innen származtatható a szabad vegyérték legáltalánosabb definíciója

$$F_A = V_A - \sum_{\substack{B \\ (B \neq A)}} B_{AB} \qquad (50)$$

mint az atom teljes vegyértéke és az általa képzett kötésrendek összege közötti különbség.

A vegyérték-indexek fizikai értelmezése

A fent definiált B_{AB}, V_A, F_A mennyiségek invariánsak az egyes atomokon felvett bázisok tetszés szerinti (nem csak uniter) nemszinguláris lineáris transzformációira ("hibridizációs transzformációkra"). Így választhatjuk azt a hibridizációs transzformációt, amely diagonalizálja a $\underline{\underline{DS}}$ mátrix intraatomi blokkját, azaz az így kapott "természetes hibridekkel"

$$\underline{\underline{D}}'\underline{\underline{S}}' = q'_\mu \delta_{\mu\nu} \qquad (\mu,\nu \in A), \tag{51}$$

ahol q'_μ a χ'_μ hibridpálya Mulliken-féle bruttó populációja. Ezt behelyettesítve a V_A vegyérték (46) definíciójába, írhatjuk

$$V_A = \sum_{\mu \in A} (2q'_\mu - q'^2_\mu) = \sum_{\mu \in A} b'_\mu \tag{52}$$

Wiberg [8] nyomán a

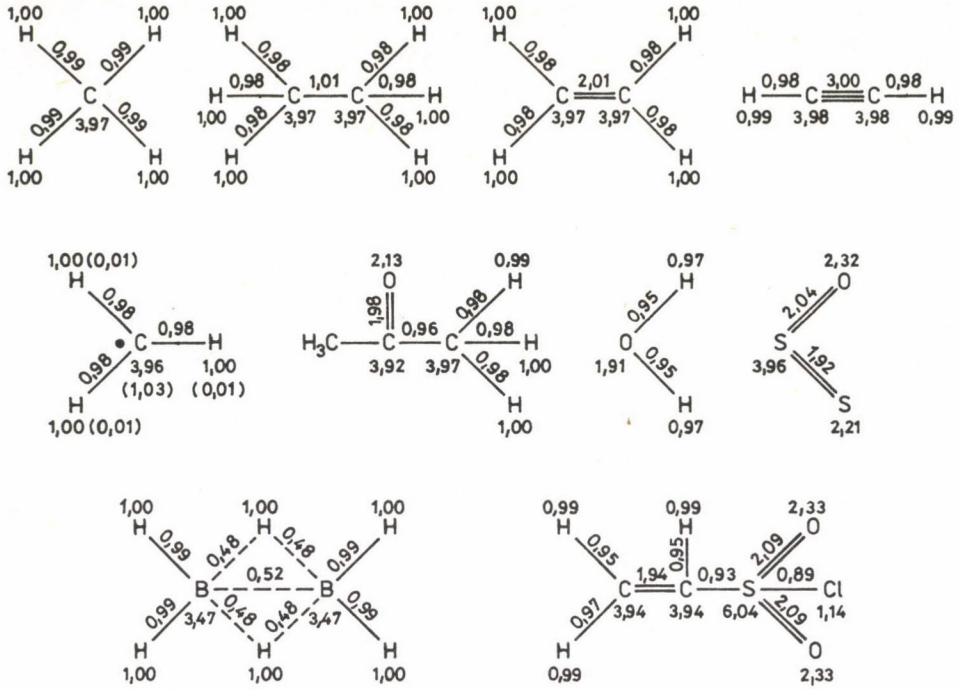
$$b'_\mu = 2q'_\mu - q'^2_\mu \tag{53}$$

mennyiséget a χ'_μ pálya molekulán belüli potenciális kötőképessége mértékének tekinthetjük. Ugyanis b'_μ maximális ($b'_\mu = 1$) értéket vesz fel egyszeresen betöltött atompályák ($q'_\mu = 1$) esetén — ilyen egy nem polarizált kovalens kötés kialakításában részt vevő atompálya —, ugyanakkor b'_μ egyaránt zérussal egyenlő egy üres pálya ($q'_\mu = 0$) vagy egy kétszeresen betöltött törzs-, ill. osztatlan pálya ($q'_\mu = 2$) esetén, amelyek tehát nem alkalmasak arra, hogy hozzájáruljanak a kémiai kötések kialakításához.

Az F_A szabad-vegyérték index azoknak a "pontoknak" elméleti megfelelője, amelyekkel a szerves kémikusok a párosítatlan elektronok lokalizációját szokták jelölni a gyökök szerkezeti képletén; ezek a "pontok" teszik lehetővé, hogy "elszámoljunk" pl. a szén négy vegyértékével a gyökös centrumon. Ezzel teljes összhangban van az, hogy a fenti formalizmusban egy lokalizált párosítatlan elektron egységnyi hozzájárulást ad az atom mind teljes (V_A), mind szabad (F_A) vegyértékéhez. (Így pl. egy metilgyökben a szénatom teljes vegyértéke négy körül van, amiből három van lekötve a C-H kötésekben, egy pedig szabad.) Az F_A szabad vegyérték várhatóan a különböző atomok gyökös reakcióképességének viszonylagos mértéke.

IX. NÉHÁNY ALKALMAZÁS

A jelen formalizmusban mind a kötésrendek, mind pedig az atomok teljes és szabad vegyértékei egyaránt a hullámfüggvényből meghatározható, származtatott mennyiségek. Érdekes és tanulságos összevetni az így kapható eredményeket a klasszikus kémiai kép által posztulált értékekkel. Az 1. ábra néhány molekuladiagramot mutat be, amelyeken feltüntettük a legegyszerűbb STO-3G bázisú ab initio számításokban kapott kötésrendeket és vegyértéke-

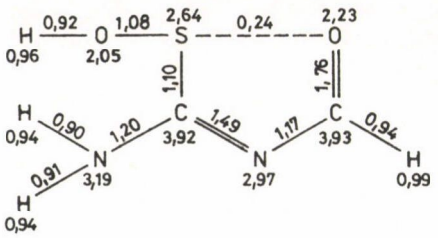


1. ábra. Néhány molekula vegyérték- (V_A) és kötésrend-indexeket (B_{AB}) feltüntető molekuladiagramja STO-3G (S és Cl esetén STO-3G*) bázisú számítások alapján. (A metilgyöknél zárójelben az F_A szabad vegyértékek szerepelnek.)

ket.[8] Látható, hogy egyszerű "szokványos" molekulák esetén az így kapott számértékek igen jól megfelelnek a klasszikus kémiai szemléletnek, s az is, hogy bonyolultabb esetekben az ilyen molekuladiagramok a molekula kötésviszonyainak gyors kvalitatív áttekintését teszik lehetővé. Például közvetlenül leolvasható a molekuladiagramról, hogy a diborán molekulát nemcsak a hidrogének tartják össze (azáltal, hogy kb. 1/2-es kötést alkotnak mindkét bóratommal), hanem jelentős, közvetlen kölcsönhatás (részleges kötés) van a két bóratom között is.

A molekulák szerkezetére vonatkozó egészen általános, kvalitatív következtetéseken túlmenően, a kötésrendekre, ill. vegyértékekre kapott értékek, és különösen ezek változásai hasonló molekulák sorában (pl. egy szubsztitúció stb. következtében) viszonylag finomabb effektusok számbavételét, illet-

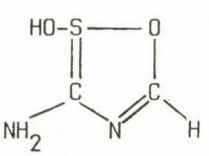
[8] Kén- és klóratomok esetén a d-pályákat is tartalmazó STO-3G* bázist használtuk.



2. ábra. Egy igen rövid "nemkötő" S...O távolsággal rendelkező molekula egyszerűsített modelljének STO-3G* bázissal számolt molekuladiagramja (V_A és B_{AB} értékek)

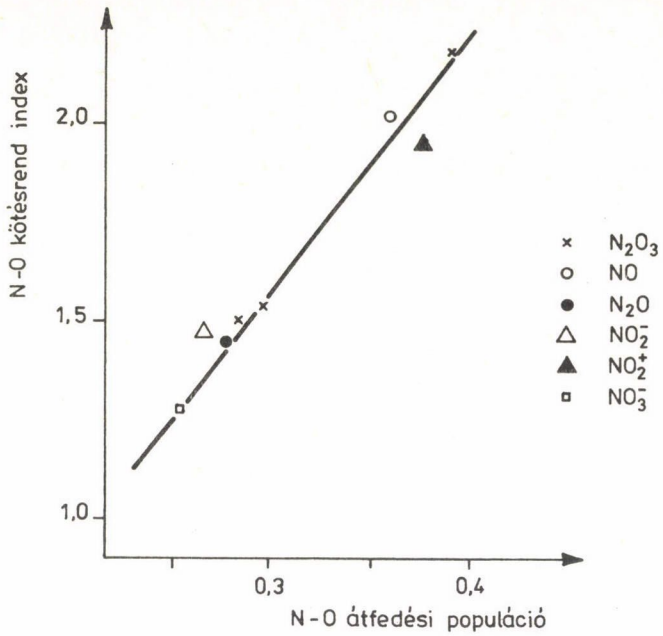
ve interpretálását is lehetővé tehetik. (Természetesen a kötésrendekre és vegyértékekre kapott számértékek észrevehetően függnek az alkalmazott bázistól is, ennek megfelelően csak a szigorúan azonos bázissal kapott eredményeket szabad összevetni.) A kötésrend- és vegyértékindexek alkalmazása a legkülönbözőbb molekulaszerkezeti problémák tárgyalása során lehet igen hasznos. Egy ilyen — még folyamatban lévő, P á r k á n y i László val közös — vizsgálatra mutat be példát a 2. ábra.

A számításokat egy kísérletileg vizsgált és feltűnően rövid S...O nemkötő távolsággal rendelkező nagy molekulának az ábrán látható egyszerűsített modelljére végeztük. A kötésrend- és vegyértékindexek segítségével nemcsak az S és O atomok közötti parciális kötés volt így elméletileg kimutatható, hanem (megfelelő összehasonlító számítások segítségével) belátható volt, hogy az S...O kölcsönhatás a kén d-pályáinak tulajdonítható, s analizálható volt a kénatomhoz csatlakozó szubsztituens szerepe is. A kén jelentősen megnőtt vegyértéke azt mutatja, hogy a jelenség úgy interpretálható, hogy a hullámfüggvényben fellép egy olyan komponens is, amely a négy vegyértékű kénatomot tartalmazó



határszerkezetnek felel meg.

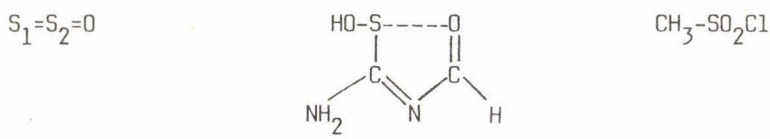
A 3. ábra azt mutatja, hogy jó korreláció figyelhető meg a kötésrendindexek, illetve a kötéserősségek jellemzésére használt másik kvantumkémiai mennyiség, a Mulliken-féle átfedési populáció között.



3. ábra. Korreláció a B_{AB} kötésrendek és a Mulliken-féle átfedési populációk között (STO-3G bázis)

A kötésrend- és vegyérték-indexek segítségével egyértelműen ki lehetett mutatni [10, 11] a d-pályák igen nagy jelentőségét hipervalens kénatomok esetén.

Az 1. táblázat az alábbi



I. II. III.

I-III. molekulában szereplő négy kénatom STO-3G* bázissal számított vegyérték-indexei és d-pálya populációi között fellelhető szoros korrelációt mutatja be. Külön említésre méltó az a nagy különbség, amely az I. molekulában szereplő kétféle kénatom d-pálya populációi között van: mivel ezt a két, egymástól nagyságrendileg eltérő értéket ugyanabban a molekulában, ugyanazzal a bázissal kaptuk, a különbség egyértelműen a két kénatom különböző vegyértékállapotához rendelendő.

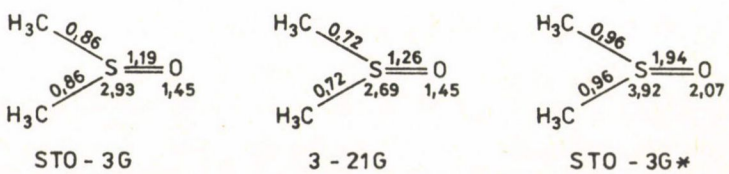
1. táblázat

Az I-III molekulákban szereplő kénatomok vegyértéke és d-pálya populációja STO-3G* számítások alapján

Molekula (kénatom)	I (S_1)	II	I (S_2)	III
S vegyértéke	2,21	2,64	3,96	6,00
d-pálya populáció	0,081	0,32	0,65	1,31

Általánosan megállapítható, hogy hipervalens (4, ill. 6 formális vegyértékű) kén esetén a d-pályák szerepe döntő a kötésviszonyok meghatározásában; ezekben az esetekben a d-pályák valódi vegyértékpályáknak és nem csak polarizációs függvényeknek tekintendők, s nem helyettesíthetők flexibilisebb sp-bázis alkalmazásával. Ez utóbbi állítást illusztrálja a 4. ábra (R é v é s z Mártával végzett számításaink [10] alapján).

Látható, hogy a DMSO molekula esetén mind az STO-3G bázissal, mind a sokkal flexibilisebb "split shell" 3-21G bázissal kémiailag teljesen értelmetlen kötésrendek és vegyértékek adódnak. Ugyanakkor az STO-3G* bázisban, vagyis egyetlen készlet d-szimmetriájú primitív Gauss-függvény hozzáadásával a kémiai várakozásnak teljesen megfelelő értékeket kapunk. Mint S u r j á n Péterrel hangsúlyoztuk [11], ez a példa jól mutatja, hogy pl. az S=O kettőskötésekben a kötésre nézve lokálisan π-szimmetriájú kötőpálya a kénatom szempontjából d-szimmetriájú atompályával írható csak le. A kötésrend- és vegyérték-indexek tehát lehetővé teszik, hogy megítéljük, az alkalmazott bázis kvalitatíve megfelelő-e az adott molekula vizsgálatára.



4. ábra. A dimetilszulfoxid molekula háromféle bázisban számított molekuladiagramja (V_A és B_{AB} értékek)

X. LEHETSÉGES ÁLTALÁNOSÍTÁS KORRELÁLT HULLÁMFÜGGVÉNYEKRE

A kötésrend-indexek általánosítása az elektronkorreláció figyelembevételére alkalmas "korrelált" — nem egydeterminánsi, pl. CI-hullámfüggvényekre elég nehéz problémának bizonyult. (A vegyértékindexekkel, úgy tűnik, valamivel egyszerűbb a helyzet.) Ugyanis bármily vonzó is lenne ugyanazt a (38)-as összefüggésben szereplő $B_{AB} = 2(\langle \hat{N}_A \rangle \langle \hat{N}_B \rangle - \langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle)$ definíciót alkalmazni a kötésrendre, mint amiből az egydeterminánsi hullámfüggvények esetén kiindultunk, kiderült, hogy az így kapható mennyiség általános (korrelált) esetben a célnak nem megfelelő.

A kötésrend általánosítása során fellépő problémákat a legegyszerűbb példa — H_2 molekula minimális Slater-bázisban — segítségével fogjuk röviden bemutatni. E modellben a legáltalánosabb térbelileg szimmetrikus szingulett hullámfüggvény a Weinbaum-típusú hullámfüggvény:

$$\Psi = \mathcal{N}\{a(1)b(2) + a(2)b(1) + q[a(1)a(2) + b(1)b(2)]\}\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \tag{54}$$

Itt a és b a két hidrogénen centrált atompálya, $\mathcal{N}$ normáló tényező. Az ionos tagok viszonylagos súlyát megadó q koefficiens speciális értékei mellett (54)-ből megkaphatjuk a különböző ismert hullámfüggvényeket: q = 0 esetén a Heitler-London hullámfüggvényt, q = 1 esetén a szokványos LCAO-MO hullámfüggvényt (a magas szimmetria miatt ez automatikusan az SCF hullámfüggvény is); q variációsan meghatározott értéke mellett pedig az "optimalizált" Weinbaum-hullámfüggvényt[9] [12] kapjuk. Egyszerű levezetésből adódik, hogy a $2(\langle \hat{N}_A \rangle \langle \hat{N}_B \rangle - \langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle)$ különbség az $S = \langle a|b \rangle$ átfedési integrálnak és a q paraméternek függvénye; ezt a függvényt F(q,S)-sel jelöljük:

$$2(\langle \hat{N}_A \rangle \langle \hat{N}_B \rangle - \langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle) = \frac{2(q^2 + 2qS + q^2S^2)}{(1+q^2)(1+S^2)+4qS} = F(q,S). \tag{55}$$

Az (55) összefüggés azt mutatja, hogy F(q,S) = 0 a Heitler-London hullámfüggvényre a magtávolságtól (S értékétől) függetlenül, bár ismeretes, hogy

[9] q értéke függ attól, hogy a pályaexponenst is optimalizáljuk-e vagy sem: $\zeta = 1$ esetén az energiaminimum R = 1,53 at.egys.-nél van, s itt q = 0,158; ha mindkét (ζ és q) paraméter szerint optimalizált, az energiaminimumban (R = 1,46 at.egys.) W e i n b a u m a $\zeta = 1{,}193$, q = 0,258 értékeket kapta [12].

ez a hullámfüggvény számottevő kötést ír le a két hidrogénatom között, s helyesen tükrözi a kémiai kötés kialakulásának néhány alapvető aspektusát. Könnyű belátni, hogy ennek az eredménynek forrása az a tény, hogy a Heitler-London hullámfüggvény sajátfüggvénye az $\hat{N}_A$, $\hat{N}_B$ operátoroknak, így $\langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle = \langle \hat{N}_A \rangle \langle \hat{N}_B \rangle$.

q = 1 esetén az egydeterminánsLCAO-MO hullámfüggvényt kapjuk. Ekkor F(q,S) = 1 a magtávolságtól (S-től) függetlenül. Természetesen ez teljes összhangban van az előző fejezetekben tárgyaltakkal — egyszerű homonukleáris kétatomos molekulákra minimális bázis és SCF (egydeterminánsos) hullámfüggvény esetén a kötésrend- és vegyérték-indexekre a klasszikus kémiai elképzeléseknek megfelelő egész számok adódnak[10] — pl. 1,3 és 0 a H_2, N_2, ill. He_2 esetén — és ezek függetlenek a magtávolságtól. Ez természetesen összefüggésben van a kétszeresen betöltött pályákból felépített egydeterminánsos hullámfüggvényt használó szokványos ("restricted") Hartree-Fock módszer (zárthéjú SCF módszer) ismert rossz disszociációs viselkedésével. Nyilvánvaló, hogy fizikailag nem sok értelmet lehet tulajdonítani annak, hogy a hidrogénatomok közötti kötésrend még akkor is változatlanul 1 legyen, amikor az atomok távolsága már végtelen nagyra nőtt.

Az (55)-ös összefüggésből F(q,S) = 0,393 adódik a H_2 molekula Weinbaum-féle optimalizált hullámfüggvényére a minimális energiának megfelelő magtávolságnál. (Ezt az értéket arra az esetre kaptuk, ha a pályaexponens is optimalizálva volt. Konstans $\zeta = 1$ pályaexponens alkalmazása esetén még kisebb, 0,264-es érték adódik.) Ez a hullámfüggvény azonos a minimális bázisra vonatkozó teljes CI hullámfüggvénnyel, vagyis a minimális bázis által meghatározott modellproblémára a Schrödinger-egyenlet egzakt megoldását adja. Ebből az eredményből következik, hogy korrelált hullámfüggvények esetén a $2(\langle \hat{N}_A \rangle \langle \hat{N}_B \rangle - \langle \hat{N}_A \hat{N}_B \rangle)$ mennyiséget nem lehet kötésrendként (multiplicitásként) értelmezni. (Ez természetesen nem jelenti azt, hogy e mennyiség nem bizonyulhat a kötésviszonyokra jellemző hasznos paraméternek, azonban ez a kérdés kívül esik a jelenlegi vizsgálat körén.)

A fenti megfontolások tükrében a következő eljárást javasoljuk a kötésrend- és vegyérték-indexek általánosítására korrelált hullámfüggvények esetére:

[10] Érdekes kivétel a C_2 molekula; ennek részletes diszkussziójára a jelen munka keretében azonban nincs lehetőség.

1. Definiáljuk a B_{AB} kötésrendre és a V_A teljes vegyértékre ugyanazokat a $\underline{\underline{D}}$ és $\underline{\underline{P}}^S$ mátrixokkal felírt (39) és (46) explicit kifejezéseket, amelyeket egydeterminánsos hullámfüggvények esetén használtunk.

2. Definiáljuk az F_A szabad-vegyérték indexeket az (50) egyenlettel, vagyis mint az atom teljes vegyértéke és kötésrendjeinek összege közötti $V_A - \sum_{B(B\neq A)} B_{AB}$ különbséget. Az egydeterminánsos esettől eltérően, korrelált hullámfüggvények esetén F_A általában még zárthéjú molekulákban sem egyenlő zérussal.

A fenti javaslat ekvivalens azzal, hogy a másodrendű sűrűségmátrixnak a kicserélődési és korrelációs effektusokat együttesen leíró tagját formálisan egy kicserélődési és egy korrelációs tag összegére bontjuk fel:

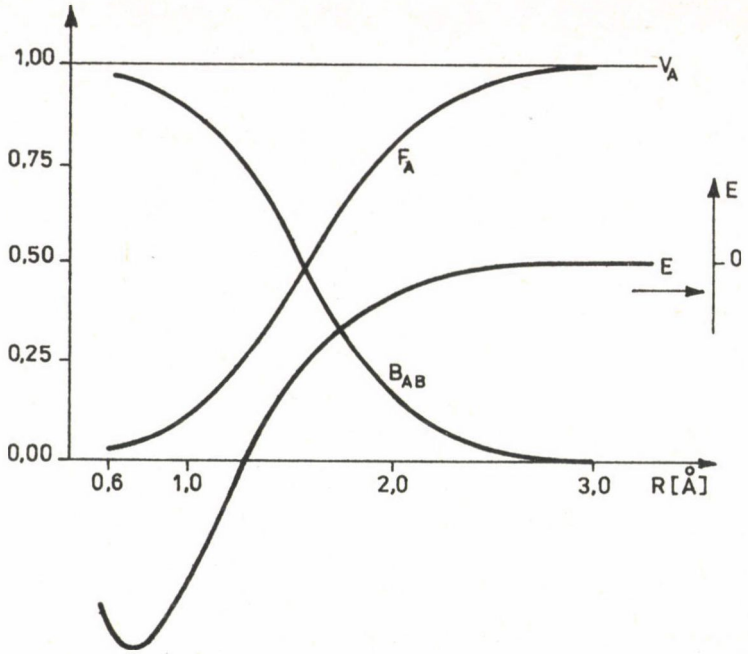
$$\rho_2(1,2;1'2') = \rho_1(1;1')\rho_1(2;2') - \rho_2^{kics.}(1,2;1'2') - \rho_2^{korr.}(1,2;1'2'). \quad (56)$$

Itt a jobb oldal első tagja az elsőrendű sűrűségmátrixok egyszerű szorzataként előálló, az elektronok közötti közvetlen Coulomb-effektusokat leíró "direkt" tag, míg ρ_2 kicserélődési komponensét (mely csupán egy segédmennyiség) ugyanúgy definiáljuk az elsőrendű sűrűségmátrixon keresztül, mint amilyen összefüggés ρ_2 kicserélődési részére egydeterminánsos hullámfüggvények esetén érvényes. Ezt követően a B_{AB} kötésrendeket (és a V_A vegyértékeket) a másodrendű sűrűségmátrix így kapott nominális "kicserélődési" komponenséhez rendeljük, ugyanolyan kapcsolatot tételezve fel, mint amilyen egydeterminánsos hullámfüggvények esetén fennáll.

A fent részletesen vizsgált modellrendszer, azaz a H_2 molekula Weinbaum-típusú hullámfüggvénye esetén azt kapjuk, hogy

$$B_{AB} = 4\left[\frac{(S+q)(1+qS)}{(1+q^2)(1+S^2)+4qS}\right]^2. \quad (57)$$

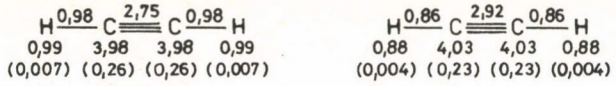
Ebből az egyenletből természetesen ismét visszakapjuk a $B_{AB} = 1$ értéket $q = 1$ — azaz a szokványos MO hullámfüggvény — esetén (S értékétől függetlenül), s $B_{AB} = 0{,}85$ adódik a Heitler-London hullámfüggvényre, illetve $B_{AB} = 0{,}947$ a Weinbaum-féle optimalizált hullámfüggvény esetén. Ezek az értékek (különösen az utóbbi) már racionálisan megfeleltethetők a kötésrend kémiai fogalmának, hiszen nem volt várható az, hogy olyan általánosított definíciót lehetne találni a kötésrend-indexre, amely — épp az energia-minimum helyén — pontosan 1-gyel egyenlő értéket adna.



5. ábra. A vegyérték- és kötésrend-indexek, ill. az összenergia változása a magtávolság függvényében a H_2 molekula korrelált hullámfüggvényére (STO-3G bázis)

Amikor a két hidrogénatom közötti távolság nő, mind az S átfedési integrál, mind pedig a q paraméter optimális értéke csökken, s végtelen nagy magtávolság esetén B_{AB} nullához tart. Ugyanakkor az igen kis magtávolságok határesetében $S \longrightarrow 1$ és — q értékétől függetlenül — $B_{AB} \longrightarrow 1$. Mivel a V_A vegyértéknek a b'_μ mennyiségek segítségével adott interpretálása változatlanul érvényes, könnyű belátni, hogy a magtávolságtól függetlenül $V_A = 1$, míg az $F_A = V_A - B_{AB}$ szabad vegyérték index a magtávolság növekedésével 0-ról 1-re nő.

A kötésrend- és vegyérték-indexeknek a magtávolságtól való függésére az 5. ábra mutat be példát: Ángyán János és R. A. Poirier a fenti definíciók felhasználásával végzett számításai alapján. Mivel a H_2 molekula esetén az alkalmazott multikonfigurációs SCF (MC SCF) hullámfüggvény azonos a Weinbaum-féle hullámfüggvénnyel, ez a példa az előbbi, analitikusan vizsgált problémától csak abban különbözik, hogy Slater-pályák helyett STO-3G bázispályákat használunk.



STO - 36 3 - 21G

6. ábra. Az acetilénmolekula MC SCF hullámfüggvénnyel számolt molekuladiagramja kétféle bázis használata esetén (B_{AB} és V_A, ill. — zárójelben — F_A értékek)

Látható, hogy a fenti diszkusszióval összhangban a hidrogénatom teljes vegyértéke mindenütt 1-gyel egyenlő; az egyensúlyi magtávolság tartományában ennek kb. 95%-a le van kötve a kötésben, s a fennmaradó 5% szabad. A magtávolság növekedésével a kötésrend csökken, következésképp a két hidrogénatom vegyértékének egyre nagyobb hányada válik szabaddá (F_A nő). A végtelen nagy magtávolság határesetében két független hidrogénatom van, mindkettő vegyértéke 1, de az teljesen szabad ($F_A = V_A$), összhangban azzal, hogy az atomok semmifajta tényleges kötésben nem vesznek részt.

A 6. ábra az acetilénmolekula kétféle bázissal és MC SCF módszerrel kapott molekuladiagramjait mutatja be Ángyán János és R. A. Poirier számításai nyomán. Látható, hogy a kapott kötésrendek és vegyértékek igen jól megfelelnek a klasszikus kémiai szemléletnek; az egyedüli feltűnő eredmény a szénatomokra kapott viszonylag magas szabadvegyérték-indexek. Csak a tapasztalat fogja megmutatni, vajon a zárthéjú molekulákra korrelált hullámfüggvényekkel kapható szabadvegyérték-értékek is kapcsolatba hozhatók-e a különböző atomok gyökös reakcióképességével.

XI. BEFEJEZŐ MEGJEGYZÉSEK

A végesbázisú LCAO probléma gondos analízise és a megfelelő formalizmus kidolgozása alapján sikerült olyan kvantumkémiai indexeket definiálni, amelyek jól megfeleltethetők a klasszikus kémiai leírás szemléletes kötésrend- és vegyértékfogalmának. A fenti definíciók — többek között — a következő előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek:

1. A javasolt definíciók átmennek az irodalomban a CNDO módszer keretében korábban javasolt [8, 13, 14] képletekbe, ha az $\underline{\underline{S}}$ átfedési mátrix egységmátrix. Ugyanakkor a fent ab initio esetre diszkutált definíciók minden változtatás nélkül alkalmazhatók az átfedést explicite figyelembe vevő extended Hückel-módszer keretében is.

2. A legegyszerűbb esetekben — pl. a H_2-re, N_2-re stb. végzett minimális bázisú számítások esetén — az eredmények összeesnek a klasszikus vegyérték-elmélet által előírt egész számokkal.

3. Általában a kötésrendekre és vegyértékekre adódó eredmények nem szigorúan egész számok, de — ha az alkalmazott bázis kvalitatíve megfelelő az adott probléma vizsgálatára — még nagyobb molekulák esetén is a megfelelő klasszikus értékekhez közeli eredményeket kapunk.

4. Az egész számoktól való eltérések a delokalizációs effektusokat és a kötések részleges poláris jellegét tükrözik.

5. A javasolt kötésrend- és vegyérték-indexek különösen alkalmasak arra, hogy leírjuk és interpretáljuk a hasonló molekulák sorában fellépő molekulaszerkezeti változásokat.

6. Sikerült javaslatot tenni e kötésrend- és vegyérték-indexeknek az elektronkorrelációt figyelembe vevő (pl. CI, MC SCF) hullámfüggvények esetén alkalmas általánosítására is.

Köszönetnyilvánítás

Végül, de nem utolsósorban szeretnék köszönetet mondani azoknak a kollégáknak, akik valamilyen módon részt vettek a fenti munkában: Ángyán Jánosnak, Párkányi Lászlónak, R. A. Poirier-nak, Révész Mártának és Surján Péternek.

ÖSSZEFOGLALÁS

A dolgozatban röviden leírjuk a nem ortogonális pályákra vonatkozó "vegyes" (biortogonális) másodkvantált formalizmust. Ez a formalizmus lehetővé teszi, hogy bevezessük az atomi töltés operátorát és a Born-Oppenheimer Hamilton-operátort közvetlen kémiai értelemmel bíró tagokra bontsuk fel. Bevezetjük és analizáljuk a kötésrend- és vegyérték-indexeket, amelyek hasznos összekötő kapocsként szolgálhatnak az ab initio kvantumkémia és a klasszikus kémiai fogalmak között. Néhány alkalmazást mutatunk be, s diszkutáljuk a kötésrend- és vegyérték-indexek lehetséges általánosítását korrelált hullámfüggvények esetére.

SUMMARY

The paper contains a brief description of the "mixed" (biorthogonal) formulation of second quantization for non-orthogonal orbitals. This formalism permits to introduce an operator of atomic charge as well as to perform a breakdown of the Born-Oppenheimer Hamiltonian into terms of direct

chemical significance. The bond order and valence indices, giving useful links between ab initio quantum chemistry and the classical chemical concepts, are introduced and analysed. Some applications are presented and a possible generalization of the bond order and valence indices to correlated wave functions is discussed.

IRODALOM

1. I. Mayer, Intern. J. Quantum Chem., 23, 341 (1983).
2. H. C. Longuet-Higgins, p. 105 in "Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State" (ed. P.-O. Löwdin), Academic Press, New York, 1966.
3. I. Mayer, Chem. Phys. Lett., 97, 270 (1983).
4. I. Mayer, előkészületben.
5. N. Fuchikami, R. Block, Physica (Utrecht), B 112, 369 (1982).
6. Ph. W. Payne, J. Chem. Phys., 77, 5630 (1982).
7. P. R. Surján, I. Mayer, I. Lukovits, Chem. Phys. Lett., 119, 538 (1985).
8. K. A. Wiberg, Tetrahedron, 24, 1083 (1968).
9. I. Mayer, Intern. J. Quantum. Chem., 26, 151 (1984).
10. I. Mayer, M. Révész, Inorg. Chim. Acta, 77, L205 (1983).
11. I. Mayer, P. R. Surján, Acta Chim. Hung., 117, 85 (1984).
12. S. Weinbaum, J. Chem. Phys., 1, 593 (1933).
13. D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. J. P. Stewart, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 838, 2273.
14. N. P. Boriszova, Sz. G. Szemjonov, Vesztn. Leningrad Univ., 1973, No. 16, 119; ibid. 1976, No. 16, 98.

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Г. Гордон: Химические свойства озона и его реакции в водном растворе 179
С. Нунзианте-Цезаро, Х. Фрей, Г. С. Пиментел: Колебательное возбуждение реакции винилбромида и фтора в твердом аргоне 195
М. Регорд: Ca_2SiO_5 — полиморфия и гидратация 215
В. Викер: Структура силикатов в растворе и твердом состоянии 233
Д. Гал, Й. Лукач, П. Хайду, Г. Вашвари: Можно ли моделировать жидкофазное каталогическое окисление углеводородов? 251
И. Померанц: Что не видно глазом в зернах 271
И. Померанц: Твердая, темная, стальная пшеница — почему да и почему нет? 287
И. Пайш: Некоторые аспекты развития в исследовании не очень известных микроэлементов и важность интердисциплинового исследования микроэлементов 305
Д. Ц. Адриано: Источники, эссенциальность и биохимический круговорот микроэлементов 315
М. Анке, Ш. Сентмихайи, А. Регпус, М. Грюн: Никель, жизненно важныйя для растений и животных 345

Обзор

И. Майер: Порядок связи и индексы валентности в квантовой химии „ab initio" 383

CONTENTS

Lectures

Gordon, G.: Chemical properties and reactions of ozone in aqueous solutions 129
Nunziante-Cesaro, S., Frei, H., Pimentel, G. C.: Vibrational excitation of the reaction of vinyl bromide and fluorine in solid argon 195
Reqourd, M.: Ca_2SiO_5 polymorphism and hydration 215
Wieker, W.: Structure of silicates in solution and in solid state 233
Gál D., Lukács J., Hajdú P., Vasvári G.: Is it possible to model the catalytic oxidation of carbohydrates in liquid phase? 251
Pomeranz, Y.: What is invisible to the naked eye in wheat grains 231
Pomeranz, Y.: Why hard, dark, durum wheat? 287
Pais, I.: Some concepts of the development in the research of slightly known microelements and the importance of interdisciplinary approach to the research of microelements . . 305
Adriano, D. C.: Sources, essentiality and biogeochemical cycle of microelements 315
Anke, M., Szentmihályi S., Regius A., Grün, M.: Vital importance of nickel for plants and animals 345

Reviews

Mayer I.: Bond order and valency index in *ab initio* quantum chemistry 383

45,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Gordon, G.: Az ózon kémiai sajátságai és reakciói vizes oldatban 179

Nunziante-Cesaro, S., Frei, H., Pimentel, G. C.: A vinil-bromid és a fluor reakciójának rezgési gerjesztése szilárd argonban 195

Reqourd, M.: Ca_2SiO_5 — polimorfia és hidratáció 215

Wieker, W.: Szilikátok szerkezete oldatban és szilárd állapotban 233

Gál D., Lukács J., Hajdú P., Vasvári G.: Lehetséges-e a szénhidrogének folyadékfázisú katalitikus oxidációjának modellezése? 251

Pomeranz, Y.: Amit a szem nem lát a gabonaszemekben 271

Pomeranz, Y.: Kemény, sötét, acélos búza — miért igen és miért nem? 287

Pais I.: A kevéssé ismert mikroelemek kutatásában elért fejlődés néhány szempontja és az interdiszciplináris mikroelem-kutatás fontossága 305

Adriano, D. C.: A mikroelemek forrásai, esszencialitásuk és biogeokémiai körforgásuk . . 315

Anke, M., Szentmihályi S., Regius Á., Grün, M.: A nikkel létfontossága a növények és az állatok számára 345

Összefoglaló értekezés

Mayer I.: Kötésrend és vegyértékindexek az ab initio kvantumkémiában 383

ISSN 0022—9814