

Kémiai Közlemények

66
kötet

1-2

Főszerkesztő
Hardy Gyula

Akadémiai Kiadó, Budapest 1986

KEKOAS 66 (1-2) 1-374 (1986)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

66. KÖTET 1-2. SZÁM

Főszerkesztő:
HARDY GYULA

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

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

AZ ANYAG- ÉS MOLEKULASZERKEZETI MUNKABIZOTTSÁG IV. ANYAGSZERKEZETKUTATÁSI
KONFERENCIÁJA.

ELMÉLETI ÉS NAGYMŰSZERES MÓDSZEREK ALKALMAZÁSA A KÉMIAI SZERKEZETKUTATÁSBAN

SiO₂-DAL ADALÉKOLT γ -Al₂O₃ KATALITIKUS TULAJDONSÁGAIVARSÁNYI GYÖRGY, BERTÓTI IMRE, MINK GYÖRGY,
RÉTI FERENC, RÉVÉSZ MÁRTA

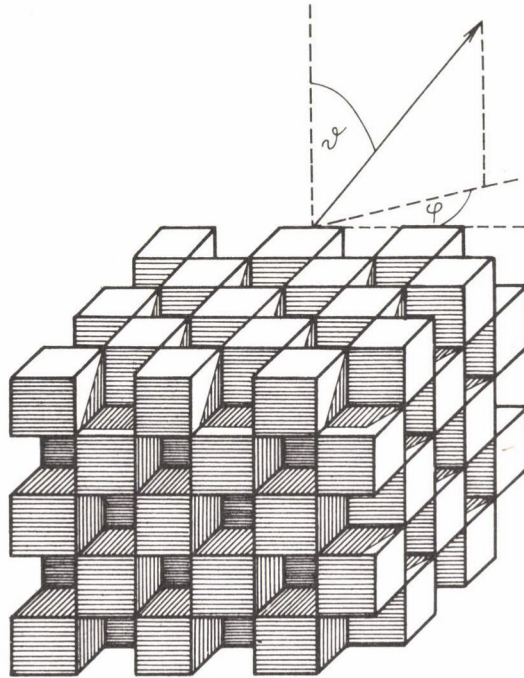
(MTA Szervetlen Kémiai Kutató Laboratórium, Budapest)

Az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Laboratóriumában évek óta kísérletezünk alumínium- és néhány egyéb oxid illósításával. A fémek kloridalakban válnak illóvá. A klórozáshoz Cl₂-t, foszgent, CCl₄-et, SiCl₄-et és TiCl₄-et használtunk. Utóbbi két klórozó ágens reakciójának eredményeként Si vagy Ti épülhet be a klórozandó Al₂O₃ kristályrácsába vagy annak felületére [1, 2]. γ -Al₂O₃-at klórozva SiCl₄-gyel megállapítottuk, hogy az Si beépülésének optimális hőmérséklete van 750 K környékén, míg a Ti-beépülés konverziója a hőmérséklet emelésével monoton nő [3].

Sor került Si-vel és Ti-vel fenti módon adalékolt Al₂O₃ katalitikus hatásának vizsgálatára is n-hexán hidrokrakkolási reakciójában mint modellreakcióban. Megállapítottuk, hogy 2,3% ($\frac{n}{n}$)-ig a Ti-tartalommal a γ -Al₂O₃ katalitikus aktivitása monoton nő, növekvő Si-tartalommal azonban maximumot észleltünk a katalitikus aktivitásban 1-2 atomszázalék Si-t tartalmazó felületi réteg esetén [4]. A következőkben az Si hatását tárgyaljuk részletesebben.

A γ -Al₂O₃ Si-tartalmú felületi rétegek szerkezete

Meghatároztuk tiszta, valamint kevés Si-t tartalmazó γ -Al₂O₃ fajlagos felületét adszorpciós mérésekkel. A 160 m²/g fajlagos felületet reprodukálni lehet olyan kocka alakú részecskékkel, melyeknek élhossza 10 nm (1. ábra). A szilíciumtartalmat két független módszerrel határoztuk meg, atomabszorpciós spektroszkópiával és röntgen-fotoelektron-spektroszkópiával (XPS). Előbbi a valódi összetételt adja meg, utóbbi a felületi fázisról ad információt, de nem pontosan a felületi fázis összetételéről, mivel a mérési adatok a távozó elektronoknak még a felületi fázisban bekövetkező abszorpciójától, ill. rugalmatlan szórásától is függenek.



1. ábra

dz vastagságú sík rétegből a sík normálisával ψ szöget bezáró elektronok fluxusa [5]:

$$dj = \left(N_A k_1 a e \alpha - \frac{j}{\lambda} \right) \frac{dz}{\cos \psi},$$

ahol N_A az Avogadro-állandó, k_1 a fotoemisszió sebességi koefficiense, a az elektront emittáló anyag koncentrációja, e a Röntgen-fotonok sűrűsége, α a térszög, λ pedig a szökési mélység. A differenciálegyenlet megoldása:

$$j = N_A k_1 a e \alpha \lambda \left[1 - \exp \left(- \frac{d}{\lambda \cos \psi} \right) \right] + j_0 \exp \left(- \frac{d}{\lambda \cos \psi} \right). \quad (1)$$

(j_0 a d vastagságú rétegbe alulról belépő elektronok fluxusa.)

Röntgen-fotoelektronspektroszkópiai mérések tanúsága szerint a szilárd felület rendszerint bevonódik különböző forrásból származó széntartalmú ré-

teggel. Ha tehát olyan tömbanyag elektronfluxusáról van szó, amely fölött valamely idegen felületi réteg és azon még egy szénréteg helyezkedik el, akkor:

$$j^t \sim x^t \lambda^t \exp\left(-\frac{d + d^C}{\lambda^r \cos \nu}\right),$$

ahol x^t a tömbanyag móltörtje, d^C a szénréteg vastagsága, λ^r pedig a szökési mélység az idegen rétegben és a szénrétegben. Ha viszont az elektronok a szénnel bevont felületi rétegből származnak:

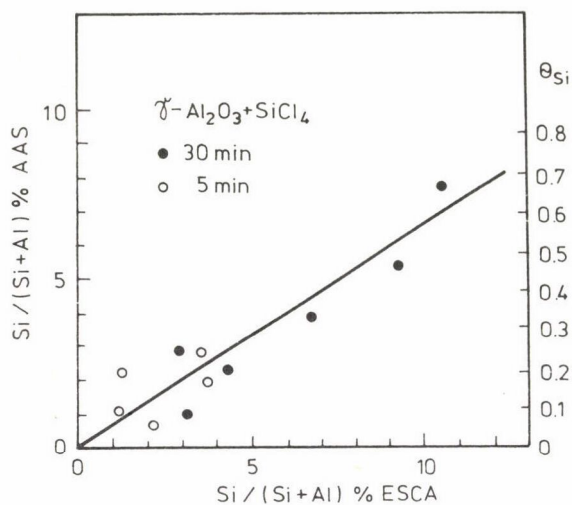
$$j^r \sim x^r \lambda^r \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda^r \cos \nu}\right)\right] \exp\left(-\frac{d^C}{\lambda^C \cos \nu}\right).$$

A 10 nm élhosszú kockákat tartalmazó rögök mindenféle orientációban előfordulhatnak. Irodalmi adatok alapján [6] Al 2p elektronok szökési mélysége Al_2O_3 -ban és szénben kb. 2 nm, Si 2p elektronoké SiO_2 -ben 3 nm. Ugyanakkor az SiO_2 móltérfogata is 1,5-szerese az Al_2O_3 -énak. A szökési mélység: $\lambda = u/(k_2 c)$, ahol u az elektronok sebessége, k_2 a rugalmatlan ütközések sebességi koeficiense [5], c pedig a rugalmatlan ütközésben részt vevő anyag koncentrációja. Al_2O_3 -ban és SiO_2 -ben a szökési mélységeket összevetve a móltérfogatokkal, megállapítható, hogy az u/k_2 hányados gyakorlatilag egyenlő: $\lambda_i = \frac{u}{k_2} V_{mi}$, ahol V_{mi} az Al_2O_3 , ill. az SiO_2 móltérfogata. A közelítő pontosság megengedi, hogy elegyfázis esetén az elegyet ideálisnak tekintsük, amikor is az elegyfázis móltérfogata: $V_m = \sum x_i V_{mi}$. Ebben az esetben: $\lambda = \frac{u}{k_2} V_m = \sum x_i \lambda_i$. Ugyanakkor adott nagyságú felületen kialakult réteg vastagsága szintén a móltérfogattal arányos, tehát a d/λ viszony független a felületi fázis összetételétől.

Különböző Si-tartalom mellett meghatároztuk az $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}} + n_{\text{Al}})$ móltörtet atomabszorpciós és XPS módszerrel (2. ábra). Azt találtuk, hogy a kétféle módszerrel kapott móltörtek nagyjából arányosak: az atomabszorpcióval meghatározott móltört 0,66-szorosa a fotoelektronspektroszkópiával mértnek.

Az 1. ábra alapján egy átlagos orientációban ($\nu = 45^\circ$ és az azimut, azaz az elektronsugár vetülete és a négyzetek élével bezárt szög, φ átlaga $22,5^\circ$) kiszámítottuk a tömbfázisból és a felületi rétegből távozó elektronok fluxusát. Ha $h \text{tg} \nu \cos \varphi < 1$, ahol h a négyzetek közötti lyukak mélysége, viszonyítva a négyzetek élhosszához (esetünkben $h = 1$), az elektronfluxus:

$$j \sim x \lambda \left\{ \left[2 - h \text{tg} \nu (\sin \varphi + \cos \varphi) + \frac{1}{2} h^2 \text{tg}^2 \nu \sin 2\varphi \right] f(\nu) + \right. \\ \left. + h \left(1 - \frac{h}{2} \text{tg} \nu \sin \varphi \right) f(\nu, \varphi)_1 + h \left(1 - \frac{h}{2} \text{tg} \nu \cos \varphi \right) f(\nu, \varphi)_2 \right\}, \quad (2)$$



2. ábra

ahol $f(\psi)$ tömbfázis-emisszió esetén $\exp\left(-\frac{d + d^C}{\lambda^R \cos\psi}\right)$, felületi rétegre:

$$\left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda^R \cos\psi}\right)\right] \exp\left(-\frac{d^C}{\lambda^C \cos\psi}\right), \quad f(\psi, \varphi)_1,$$

tömbfázis-emisszióra:

$$\exp\left(-\frac{d + d^C}{\lambda^R \sin\psi \cos\varphi}\right),$$

rétegemisszióra:

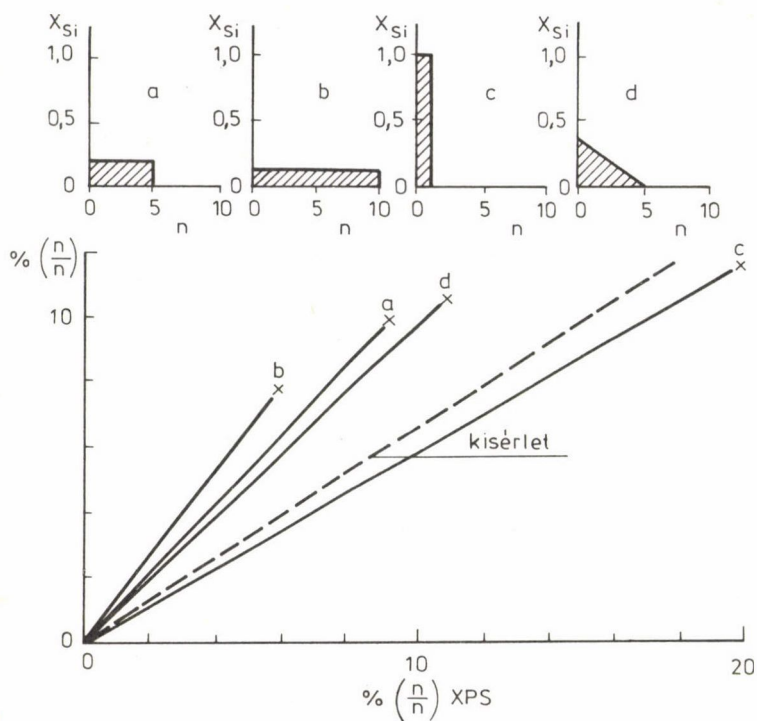
$$\left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda^R \sin\psi \cos\varphi}\right)\right] \exp\left(-\frac{d^C}{\lambda^R \sin\psi \cos\varphi}\right),$$

végül $f(\psi, \varphi)_2$ tömbfázis-emisszióra:

$$\exp\left(-\frac{d + d^C}{\lambda^R \sin\psi \sin\varphi}\right),$$

rétegemisszióra:

$$\left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda^R \sin\psi \sin\varphi}\right)\right] \exp\left(-\frac{d^C}{\lambda^R \sin\psi \sin\varphi}\right).$$



3. ábra

Négy modellt állítottunk fel, és az XPS adatok alapján föltételeztük, hogy a felületet beborító szénréteg vastagsága 0,3 nm. Az a) modellben (3. ábra) az Si öt atomréteg mélységig (Al_2O_3 -ban egy atomréteg 0,2 nm-re, SiO_2 -ben 0,3 nm-re tehető) 0,2 móltörttel homogén fázist létesít. A rétegvastagság 1,1 nm, a szökési mélység 2,2 nm, tehát $d/\lambda = 0,5$, amelyhez hozzájön a szénréteg 0,15-os d/λ -ja. A b) modellben az Si tíz atomrétegig 0,1 móltörtnyi mennyiségben van jelen, a rétegvastagság 2,1 nm, a szökési mélység ugyanennyi. A c) modellben az Si egyetlen atomrétegig tiszta fázist létesít, azaz $d = 0,3$ nm és a szökési mélység 3 nm. Végül a d) modellben az Si koncentrációja öt atomréteg mélységig lineárisan csökken, maximális móltörtje a felületen 0,4. d/λ a szénréteg nélkül ez esetben is 0,5. Sík felület esetén az Si mennyisége mind a négy modellben azonos.

(1)-ben $k_1 e = \sigma j^R$, ahol σ a fotoemisszió határkeresztmetszete, j^R pedig a röntgenfluxus. Másrészt $\lambda = u/(k_2 c) = \sqrt{2T/m}/(k_2 c)$, ahol T az elektron kinetikus energiája. Az irodalomban közölt kísérleti határkeresztmetszetek:

$\sigma' = \sigma\sqrt{2/m}/(k_2c)$, ahol c a tiszta anyag koncentrációja, amelyre a kísérleti hatáskeresztmetszet vonatkozik. Ha azonban az elektron olyan rétegen tör át vagy olyan fázisból jön, amelyben a szökési mélység az eltérő koncentráció miatt különbözik az emittáló tiszta anyagban levőtől, akkor az intenzitás-formulát $c_0/c = V_m/V_{m0}$ -val korrigálni kell. Ennek értelmében homogén felületi réteg esetén az Al atomok által emittált elektronok fluxusának megadásában a (2) képlettel kétszer kell számolni, egyszer a tömbfázisra kell vonatkoztatni, amikor is $x = 1$ és λ egységnyi, egyszer a rétegre, melyben $x = 0,8, 0,9$, ill. 0 az a), b), ill. c) esetekben és a szökési mélység-korrektió is a modelleknek megfelelő, azaz az a) esetben $1,1$, a b) modellben $1,05$. Si-emisszió csak a rétegből jön, a szökési mélység-korrektió az a) modellben $2,2/3$, a b) modellben $2,1/3$.

Lineárisan változó felületi koncentráció esetén a fluxus kiszámítására (1)-ben az $1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda\cos\vartheta}\right)$ tényezőt a következő alakban kell felírni:

$$1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda\cos\vartheta}\right) = \frac{1}{\lambda\cos\vartheta} \int_0^d \exp\left(-\frac{z}{\lambda\cos\vartheta}\right) dz.$$

Ha x^S a móltört közvetlenül a szénréteg határán, b pedig a koncentrációváltozás meredeksége, akkor

$$x\left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda\cos\vartheta}\right)\right]$$

helyett:

$$\frac{1}{\lambda\cos\vartheta} \int_0^d (x^S + bz) \exp\left(-\frac{z}{\lambda\cos\vartheta}\right) dz = (x^S + b\lambda\cos\vartheta) \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda\cos\vartheta}\right)\right] - b d \exp\left(-\frac{d}{\lambda\cos\vartheta}\right).$$

(2)-nek a rétegemisszióra vonatkozó kifejezésében ezt helyettesítjük be $f(\vartheta)$ -ba, a szénrétegre vonatkozó exponenciálissal szorozva. $f(\vartheta, \varphi)_1$ -et és $f(\vartheta, \varphi)_2$ -t úgy kapjuk, hogy $\cos\vartheta$ helyébe $\sin\vartheta\cos\varphi$ -t, ill. $\sin\vartheta\sin\varphi$ -t helyettesítünk. A d) modellben az Al-ra $x^S = 0,6$, $b\lambda = 0,8$ és $bd = 0,4$, Si-re $x^S = 0,4$, $b\lambda = -0,8$ és $bd = -0,4$. A szökési mélység-korrektió Al-ra $1,1$, Si-re $2,2/3$.

Az atomabszorpciós módszerrel meghatározott összetétel reprodukálására a tömbfázis az a) és d) esetben egy 8 nm élhosszú, a b) esetben a 6 nm élhosszú, a c) esetben pedig egy 9,6 nm élhosszú kocka. Az Si-t tartalmazó felületi réteg duzzadt, de ha itt a térfogatot a móltérfogatokra normáljuk, a

1. táblázat*

	j_{Al}	j_{Si}	x^X	x^A	q
a)	1,678	0,1518	0,0905	0,0976	1,08
b)	1,722	0,1013	0,0588	0,0784	1,33
c)	1,502	0,2994	0,1993	0,1153	0,58
d)	1,640	0,1767	0,1078	0,1048	0,97

*Részeredmények az 1. táblázathoz: Ha (2)-t úgy írjuk fel, hogy $A_1 f(\nu)_1 + A_2 f(\nu, \varphi)_1 + A_3 f(\nu, \varphi)_2$, akkor $A_1 = 1,0518$, $A_2 = 0,8127$, $A_3 = 0,5364$. A szén-rétegre vonatkozó exponenciálisok: $E_1 = 0,8089$, $E_2 = 0,7955$, $E_3 = 0,5677$. A tömbi és rétegfloxusok:

	j^t	j^r	
a)	0,7671	1,0347	
b)	0,3545	1,4473	
c)	1,5023	0,2994	
d)	0,7671	0,7936	} Al
		0,2410	

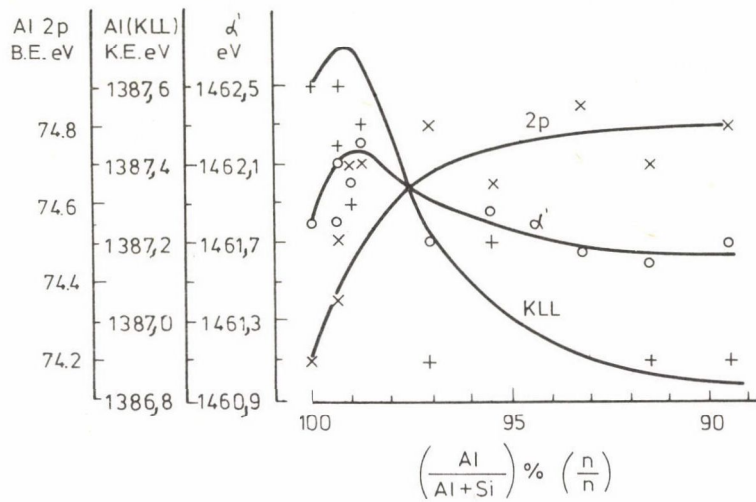
kockák megtartják eredeti alakjukat. A d) esetben a rétegtérfogat és az Si móltörtjének szorzata:

$$x_{Si} V = 6 \int_4^5 (2z)^2 b(z-4) dz = 24b \left[\frac{1}{4}(625-256) - \frac{4}{3}(125-64) \right].$$

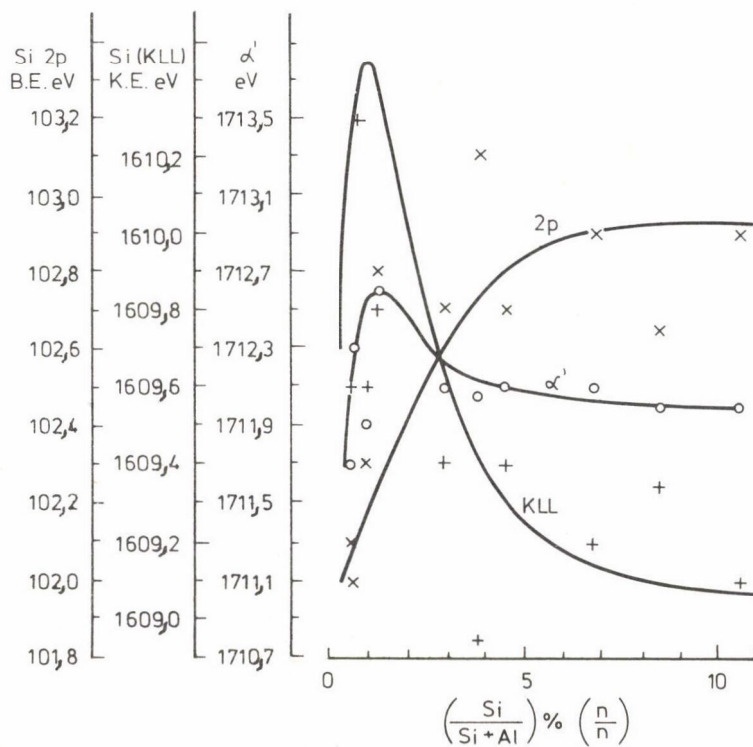
Ha $b = 0,4 \text{ nm}^{-1}$, az eredmény $104,8 \text{ nm}^3$. Az Al hasonló mennyisége:

$$x_{Al} V = 512 + 24 \int_4^5 z^2 [1-b(z-4)] dz = 895,2 \text{ nm}^3.$$

Az 1. táblázat negyedik oszlopában a fluxusok hányadosa, azaz az XPS-sel észlelt móltört, az ötödik oszlopban a modellek valóságos, tehát az atomabszorpcióval meghatározható móltörtje szerepel, az utolsó oszlopban pedig a kettő hányadosa található. Az atomabszorpciós móltörtek azért különböznek egymástól, mert az állandó Si-tartalom föltétele sík felületre és nem kocka-felületekre vonatkozik.



4. ábra



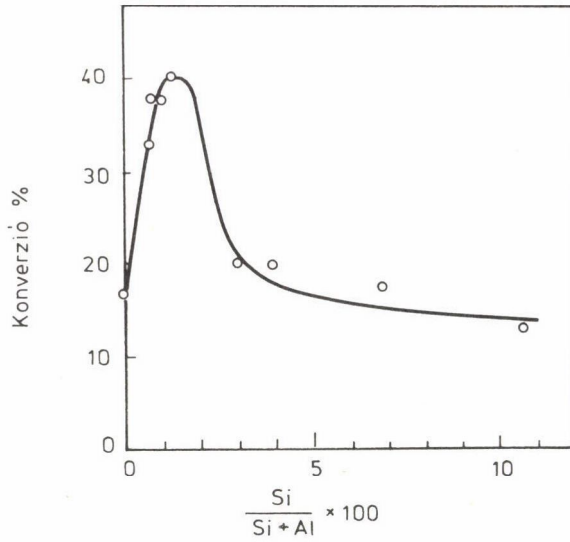
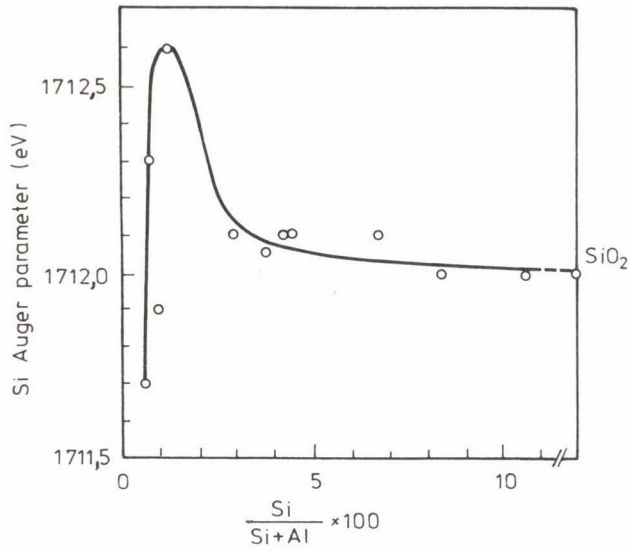
5. ábra

Látható, hogy a kísérleti adatokhoz (0,66-szoros arány) a c) modell, azaz az egymolekulás tiszta Si réteg áll a legközelebb. Eszerint a γ -Al₂O₃ nem tud korlátlanul Si-t fölvenni, hanem csak annyit, amennyi a teljes egymolekulás borítottságot kialakítja.

A felületi összetétel és a katalitikus aktivitás összefüggése. Említettük a bevezetésben, hogy a szilíciummal adalékolt γ -Al₂O₃-nak maximális katalitikus aktivitása észlelhető 1-2 atomszázalék Si-t tartalmazó felületi réteg esetén. Összevetettük a katalitikus aktivitással a katalizátor XPS és Auger-csúcsainak eltolódását az Si-tartalom függvényében. A minták befolyásolhatatlan elektromos feltöltődése miatt az energiaadatok szórnak, de annyi kétségtelenül megállapítható, hogy az Si-tartalom növekedésével az Al 2p és O 1s csúcsok a nagyobb ionizációs energiák felé, az Al és O KLL Auger-csúcsok a kisebb kinetikus energiák felé tolódnak el, az Si 2p csúcs ionizációs energiája kisebb, mint kvarcban, de növekvő Si-tartalommal közeledik a kvarcra jellemző energia felé. Az Si KLL Auger-csúcsának kinetikus energiája nagyobb, mint kvarcban. Feltűnő jelenség, hogy az Si-tartalom növekedésével valamennyi csúcs energiája határérték felé tart. (Az Al és Si KLL Auger-csúcsaihoz nagyobb kinetikus energia tartozik, mint a gerjesztő röntgenfoton energiája, a K-ionizációt ui. nem a monokromatikus röntgenfoton, hanem a nagyobb energiájú bremsstrahlung hozta létre.)

Az elektromos feltöltődés a csúcsokat azonos irányban tolja el, ezért pontosabb adatokat szolgáltat az Auger-paraméter, azaz a két csúcs távolsága: $\alpha \equiv T^A - T^X = T^A - h\nu + E_I$. Mivel $h\nu$ állandó, az általunk használt módosított Auger-paraméter definíciója: $\alpha' \equiv T^A + E_I = \alpha + h\nu$. Az Auger-paraméterek valóban kevésbé szórtaak és a pontokon sima görbéket lehetett átfektetni (4. és 5. ábra). Ha az erősebben szóró XPS adatokat is folyamatos görbével kötjük össze, az Auger-energiákat jelölő pontokat már nem köthetjük össze szabadon, mivel az adott ábrázolás mellett (az Auger-paraméter feleakkora léptékben) az Auger-paraméter definíciószerűen az XPS és Auger-energiák számtani közepe. Feltűnő, hogy mind az Al, mind az Si Auger-paraméterének ugyanott van maximuma, ahol a katalitikus aktivitásnak (6. ábra).

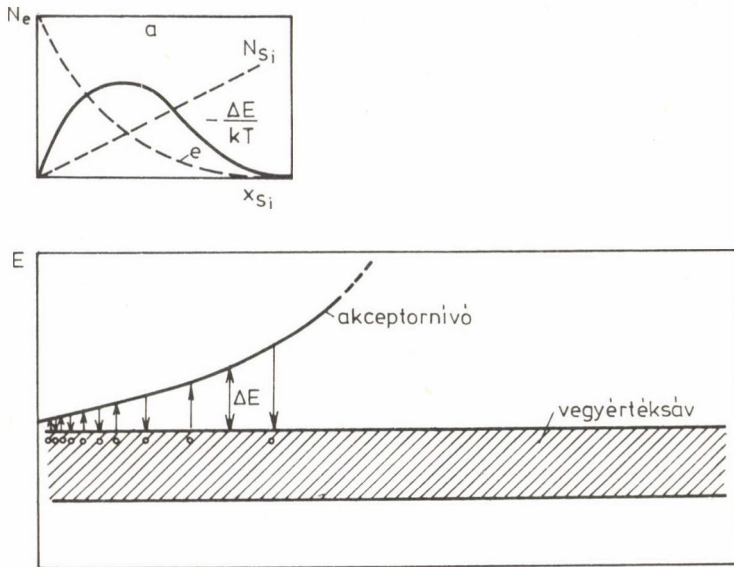
A katalízis föltehetően Lewis-savas centrumokon megy végbe. Első lépésben a katalizátor elektronakceptor. A katalízishez azonban mozgékony elektronok szükségesek, és ilyenekkel szigetelőknek legfőljebb a felületén keletkező hibahelyek szolgálhatnak. Mint a XPS-csúcsok eltolódása is mutatja, kevés Si bevitele az Al 2p csúcsát a nagyobb energiák felé tolja el, hasonlóképpen az O 1s csúcsát is, magának az Si szennyezésnek a 2p csúcsa pedig kisebb ionizációs energiánál jelentkezik, mint kvarcban. Az Si-tartalom növe-



6. ábra

kedésével azután ez a csúcs is a nagyobb energiák felé mozdul el. Az is megfigyelhető a spektrumokon, hogy az eltolódás mértéke mindegyik esetben csökken az Si-tartalom növekedésével, még messze a felület teljes beborítódása előtt.

Mindez azt bizonyítja, hogy kevés szilícium akceptor szennyezésként viselkedik, de ez az akceptor jelleg a mennyiség növekedésével gyengül. Ez úgy



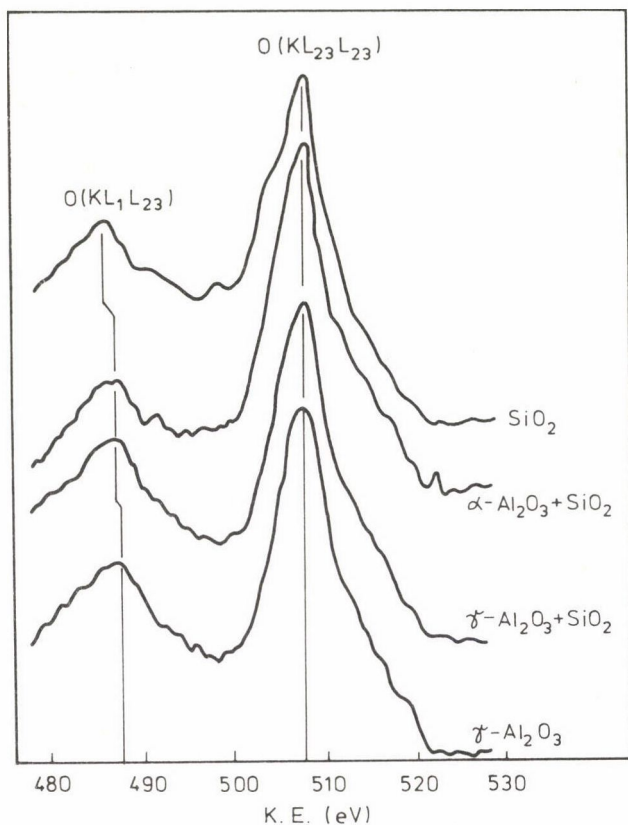
7. ábra

szemléltethető a katalizátor sávdigramján, hogy Si belépésével akceptor-szint indul ki a vegyértéksávból, és az akceptorjelleg gyengülésével távolodik attól (7. ábra). A vegyértéksávhoz közeli akceptorszint mozgékony elektronokat tesz lehetővé. A mozgékonyaság a két szint energiakülönbségét tartalmazó Boltzmann-faktorral mérhető.

A fotoelektronspektroszkópia elméletéből [7] ugyanakkor ismert, hogy az Auger-paraméter az interatomális relaxáció mértéke. Ez ugyancsak a mozgékony elektronok koncentrációjától függ, úgyhogy sok esetben az Auger-paraméter a katalitikus aktivitás mutatója lehet [8]. A mozgékony elektronok koncentrációját két tényező determinálja. Az egyik az Si atomok koncentrációja az Al_2O_3 felületén, mely az Si-tartalommal természetesen lineárisan nő, a másik a Boltzmann-faktor, mely viszont az akceptorszint távolodásával exponenciálisan csökken (7/a ábra). A kettő szorzatából maximumos görbe áll elő, megfelelően a katalitikus aktivitás és az Auger-paraméter kísérletileg megállapított maximumának.

Az O KLL Auger-csúcsának finomszerkezete és kvantumkémiai számítások.

Szemiempirikus kvantumkémiai módszerrel kiszámítottuk az Al és Si atomok töltését tiszta Al_2O_3 -ban, ill. kvarcban, továbbá az elegyfázisban. Si hatására az Al pozitív töltése nő (Lewis-savasság), az Al-hoz kapcsolódó O nega-



8. ábra

tív töltése csökken, továbbá Al_2O_3 -ban az Si pozitív töltése kisebb, mint kvarcban. Mindez egybevág az XPS csúcsok eltolódásának irányával. Érdekes jelenség még az, hogy az O KLL Auger-csúcs-csoportjának szeparációja növekvő Si-tartalommal nő (8. ábra). Félklasszikus módszerrel [9], melynek lényege ionizációs energiák számítása hidrogénpályák töltésárrnyékolásának és különböző pályák kölcsönhatásának figyelembevételével, kiszámítható, hogy az O^- ion Auger-csúcs-szeparációja 4,8 eV-tal kisebb, mint az O atomé, tehát a negatív töltés csökkenti a szeparációt. (Ez egyébként kvalitatív módon is belátható. A negatív töltés csökkenti valamennyi ionizációs energiát, tehát a 2s és 2p ionizációs energiák különbségét is, amely az Auger-csúcs szeparációját okozza.) A szeparáció kísérleti növekedése az O negatív töltésének csökkenését jelzi, összhangban a kvantumkémiai számításokkal.

ÖSSZEFOGLALÁS

Egymástól függetlenül levont következtetések: 1. A kétféle módszerrel kapott összetételadatokból egymolekulás Si fedőrétegre következtethetünk, tehát az Si "nem oldódik" γ - Al_2O_3 -ban (α - Al_2O_3 -ban igen, de itt a csúcsenergiaknak nincs határértéke, és az Auger-paraméternek sincs kimutatható maximuma.) — Minden csúcsenergia határértékhez tart, a telítettség állapotának megfelelőhöz. 2. 1-2 Si atomszázaléknál maximum a katalitikus aktiválásban. — Maximum az Auger-paraméterben. 3. Kiszámítható, hogy az Si csökkenti az O atomokon a negatív töltést. — Az O 1s csúcsa az Si hatására a nagyobb ionizációs energiák felé tolódik el. — Az Si-tartalom növeli az O Auger-csúcsának szeparációját. 4. Kiszámítható, hogy az Si-tartalom növeli a pozitív töltést az Al atomokon és az Al_2O_3 -ba beékelődött Si atomokon is. — Az Al és Si XPS csúcsai növekvő Si-tartalommal a nagyobb ionizációs energiák felé tolódnak el.

SUMMARY

Silica-doped γ -alumina samples were prepared by the reaction of SiCl_4 vapour with γ - Al_2O_3 surface.

A model was developed to evaluate quantitative surface composition taking into consideration the surface structure as well as the surface hydrocarbon contaminant.

Comparison of the bulk (AAS) composition with the surface (XPS) elemental composition revealed that deposited silica is insituated in the outermost layer of the γ - Al_2O_3 substrate. XPS analysis shows a B. E. shift of about 0.6-0.8 eV for O 1s, Al 2p and Si 2p lines towards higher values. In accordance with this, quantum chemical calculations also revealed a charge redistribution in what Al atoms become more positive. Catalytic activity of the samples in n-hexane cracking as well as the Auger parameter for Al and Si exhibit a maximum with Si content at about 2% ($\frac{n}{N}$) Si ($\sim \text{Si} \approx 0.2$).

Demonstrated by B. E. shifts small amount of Si produces an acceptor contamination so that an acceptor level starts from the valence band and removes from it with increasing Si amount. Auger-parameter, being a measure of relaxation hence a measure of mobile electron, reaches a maximum with increasing Si content because the number of mobile electron is proportional to the number of Si atoms and the Boltzmann factor containing the energy difference between the valence band and the deviating acceptor level. The product depicts a maximum curve. The observed enhanced catalytic activity is interpreted on the basis of the increasing positive charge on Al, and by the increased electron mobility in the system.

IRODALOM

1. Zelei B., Bertóti I., Székely T.: XXIV. Magyar Színképelemző Vándorgyűlés, Miskolc, 1981.
2. Bertóti, I., Pap, I. S., Mink, Gy., Réti, F., Székely, T.: Proc. 8th ICTA, Bratislava (1985).
3. Bertóti, I., Pap, I. S., Mink, Gy.: I. Thermoanalysis (publ. alatt).
4. Székely, T., Bertóti, I., Réti, F., Mink, Gy., Varsányi, Gy.: Hungarian-American Workshop on Surface Science and Catalysis, 1984.
5. Varsányi Gy., Veszprémi T., Bertóti I.: Fotoelektron-spektroszkópia. BME Továbbképző Intézete, 1985.
6. Ashley, J. C., Tung, C. J.: Surf. Interface Anal., 4, 52 (1982).
7. Wagner, C. D.: Faraday Discuss. Chem. Soc. 60, 291 (1975).
8. Bicker, R., Beger, H., Herzog, W., Rieser, K., Pulm, H., Hohlneicher, G., Freund, H. J.: J. Catal., 94, 1, 69 (1985).
9. Varsányi, Gy.: Periodica Polytechnica Chem. Eng., 28, 2, 77 (1984).

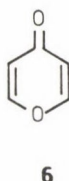
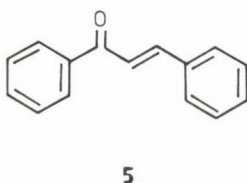
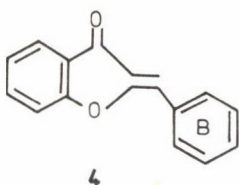
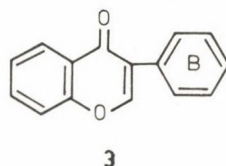
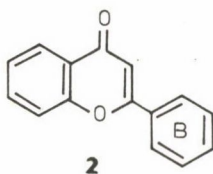
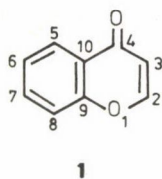
α, β -TELÍTETLEN KARBONILVEGYÜLETEK XPS ADATAINAK KVANTUMKÉMIAI (HAM/3) ÉRTELMEZÉSE

DINYA ZOLTÁN, SOMOGYI ÁRPÁD*, KOMÁROMI ISTVÁN,
BOGNÁR REZSŐ, az MTA rendes tagja

(MTA Antibiotikum Kémiai Tanszéki Kutatócsoport, Debrecen;

*KLTE Szerves Kémiai Tanszék, Debrecen)

Az Åsbrink és munkatársai [1-5] által kidolgozott HAM/3 szemiempirikus kvantumkémiai módszer — amely az X_{α} módszernél bevezetett és használatos "átmeneti állapot modell"-en alapul [6] és minimalizálja az elektron relaxációból és a korrelációs energiákból eredő hibákat — az eddigi adatok alapján, úgy tűnik, alkalmas a gerjesztett állapotokkal kapcsolatos sajátságok (adatok) elméleti értelmezésére. A módszert eddig eredményesen alkalmazták vertikális ionizációk [3-9], elektronaffinitások [10, 13], kétszeresen pozitív töltésű ionok [11], Auger folyamatok [12], elektrongerjesztések (UV abszorpciós adatok) [13] és XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) "shake-up" jelenségek értelmezésére, vizsgálatára. Az atomok és molekulák elektronrendszerében végbemenő változások ("mozgások") szempontjából a HAM/3 módszer potenciális alkalmazási lehetőségeit az 1. ábra foglalja össze. A különböző kvantumkémiai számítási módszerek — elsősorban kismolekulákon végzett — összehasonlító vizsgálatai révén megállapítható, hogy a HAM/3 "állja a versenyt" a fejlettebb ab initio, illetve szemiempirikus módszerekkel. Kisebb molekulákra a számított vertikális ionizációs energiák értéke csaknem azonos a Green-függvényes technikával [7] számítottakkal. A felhasznált gépidőben jelentkező előnye nyilvánvaló, hiszen gépidő igénye közel ezredrésze a Green-függvényes technikáénak. Az irodalomban azonban kevés adat található a nagymolekulákra HAM/3 módszerrel végzett számításokról. Így korábbi kvantumkémiai vizsgálataink folytatásaként célul tűztük ki a HAM/3 módszer alkalmazását biológiai és farmakológiai jelentőséggel bíró nagymolekulákra, pl. a flavonoidokra, melyek alapvegyületeteit az $\underline{1-6}$ képletek szemléltetik:



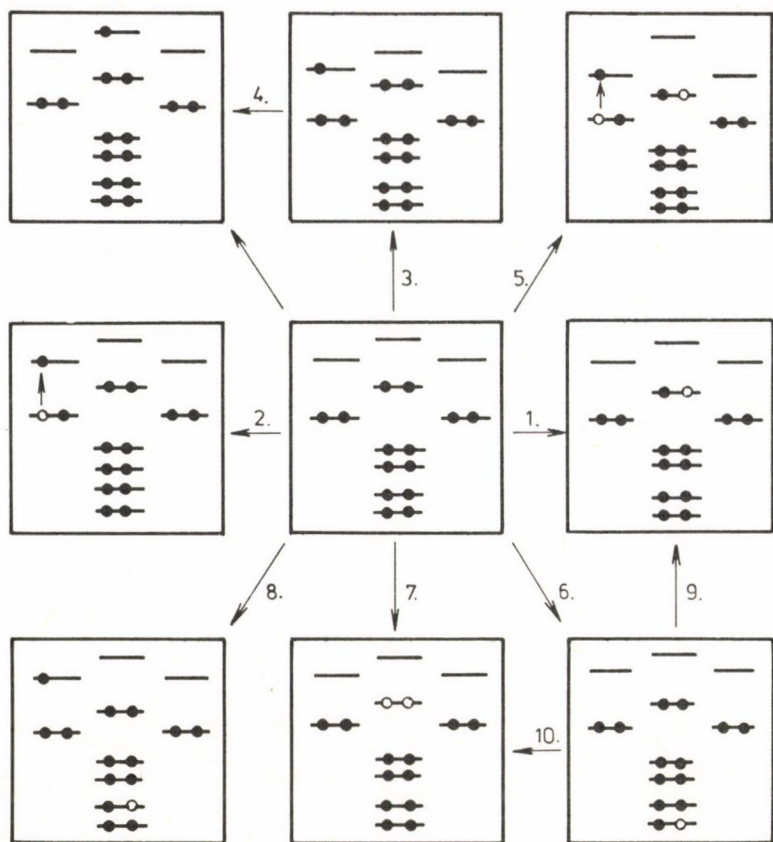
Jelen közleményünkben ezen alapvegyületek XPS adatainak HAM/3 alapon történő vizsgálatáról számolunk be. Az irodalomban kevés adat ismeretes nagyobb szerves molekulák XPS sajátosságainak vizsgálatáról [15, 16]. Az általunk vizsgált vegyületekre nézve ilyen adatok még nem ismeretesek. Az alapvázra, a β -pironra (6) Distefano és munkatársai [17] közölték a C_{1s} , O_{1s} "core" ionizációs energiákat az XPS spektrumokból. Az éter oxigén O_{1s} energiára 535 eV, a karbonil O atoméra 531,5 eV értéket kaptak.

KÍSÉRLET ÉS SZÁMÍTÁS

Az 1–5 vegyületekre a HAM/3 számításokat a QCPE-393 sz. programmal [18], standard geometriai adatok [19] felhasználásával végeztük. A flavon (2), az izoflavon (3) és az auron (4) [20], valamint a kalkon (5) esetében [21] a korábban meghatározott konformációs adatokat [a B-gyűrű és a heterogyűrű diéderes szöge: flavon: 30° , izoflavon: 50° ; auron: 15° , kalkon: s-cisz konformáció] alkalmaztuk.

Az XPS spektrumokat KRATOS XSAM 800 berendezésen készítettük MgK sugárzás felhasználásával. A szilárd mintákat vákuumban -35° -on ezüstözött réz felületre szublimáltuk.

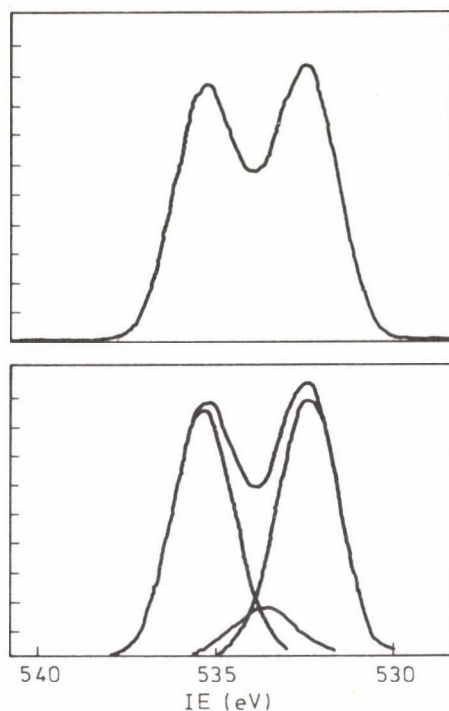
[Egyéb mérési paraméterek: gyorsító feszültség: 12 kV; emissziósáram: 10 mA; résszélesség: 3 mm (közepes felbontás), 1,8 mm nagy felbontás.] Standard értéként az Ag_{3d} vonalat használtuk.



1. ábra. A HAM/3 módszer alkalmazási lehetőségei.
 1. vegyértékelektron ionizáció; 2. vegyértékelektron gerjesztés; 3. elektronbefogás; 4. aniongerjesztés; 5. vegyértékelektron "shake-up" folyamat; 6. "core" ionizáció; 7. kétszeres ionizáció; 8. "core" elektrongerjesztés; 9. Röntgen-foton emisszió; 10. Auger-folyamat

MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A vegyületek spektrumaiban a különböző típusú oxigénatomok O_{1s} vonalait 530–536 eV, a C_{1s} sávok 284–288 eV közötti ionizációs energia (IE) tartományban találjuk meg. A kitűnő software-rel rendelkező KRATOS DS 800 adatrendszert alkalmazva sikerült az észlelt sávokat komponensekre bontani, mint az a kromon (1) O_{1s} (2. ábra) és C_{1s} (3. ábra) tartományai alapján példaként bemutatunk. Az O_{1s} spektrumban (2. ábra) 532,9 eV körül jelentkező harmadik komponens a minta előkészítés során lekondenzált víztől ered.



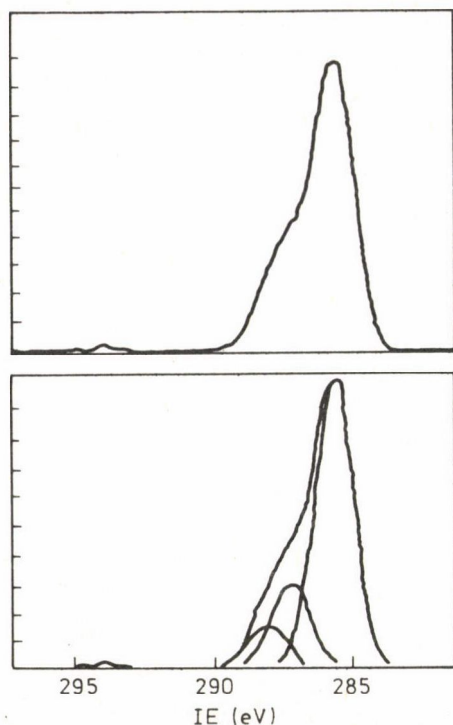
2. ábra. A kromon ($\underline{1}$) O_{1s} ionizációs energia tartománya

A C_{1s} spektrumrészletben (3. ábra) töltés korrekció után három különféle "környezetben" lévő szénatom különböztethető meg: 285,0 eV körül az aromás ($C_5, C_6, C_7, C_8, C_{10}$) és az egyik olefin szén (C_4), 286,6 eV-nél az éter oxigént hordozó szének és 287,6 eV a karbonil szén C_{1s} vonala jelentkezik. A nagy felbontású spektrumokban a 290 eV körüli tartományban széles "shake-up" átmenetek [22, 23] jelentkeznek, amik a "core" ionizációval együtt járó $\pi-\pi^*$ átmenetektől erednek. A vizsgált vegyületek kísérleti és elméleti adatait az 1. táblázat tartalmazza.

A táblázat adataiból a következő megállapítások vonhatók le:

— Kitűnő egyezés tapasztalható a kísérleti és az elméleti adatok között. A HAM/3 módszer alkalmasnak látszik biológiailag és farmakológiailag jelentős molekulák XPS adatainak értelmezésére.

— A számítási és a kísérleti adatok jó egyezése bizonyítja, hogy az alkalmazott konformációs viszonyok (diéderes szögek) elfogadhatóak, alkalmasak egyéb szerkezeti sajátságok számolására is.



3. ábra. A kromon (1) C_{1s} ionizációs energia tartománya

— Jól látható, hogy a HAM/3 módszer jól adja vissza a szerkezeti sajátosságokból adódó eltolódásokat. Pl. a flavon (2) és az izoflavon (3) esetében a kromonvázhoz kapcsolódó fenilcsoport eltérő helyzete jellemzően nyilvánul meg a karbonil és az éter O_{1s} sávjának megjelenési helyében. Megállapítható, hogy a fenilcsoport helyzete a σ elektronok szintjén is megnyilvánul, nem szabad tehát a reaktivitási (és egyéb) sajátosságok értelmezését csak a π elektronrendszerben beálló változásokkal értelmezni.

— A karbonil O_{1s} és C_{1s} értékek korrelációt mutatnak az infravörös színképekben jelentkező karbonilvegyérték-rezgési ($\nu C=O$) frekvenciákkal. Ez bizonyítja, hogy az észlelt $\nu C=O$ értékeket nemcsak a π rendszer polaritása, hanem a "core" szinten bekövetkező elektroneltolódások is befolyásolják.

A HAM/3 módszer kapcsán a γ -piron (6) példáján megvizsgáltuk, hogy a számításokhoz alkalmazott geometriai adatok mennyiben befolyásolják az elméleti és a kísérleti adatok egyezését. A γ -pironra a MINDO/3 módszerrel teljes geometria optimalizálást végeztünk, majd a HAM/3 számítások céljára az így

1. táblázat

A flavonoid alapvegyületek elméleti (HAM/3) és kísérleti XPS adatai (eV)

Vegyület	O_{1s}			C_{1s}		
	=O	-O-	C=O	C-O-C	** -C=(Ar) H	
<u>1</u>	K*	531,6	534,5	287,6	286,6	285,0
	E*	531,4	534,1	287,2	286,4	284,7
<u>2</u>	K	530,9	533,3	287,3	286,2	284,6
	E	530,5	530,0	287,1	286,0	284,4
<u>3</u>	K	531,4	532,1	287,4	286,3	285,1
	E	531,2	531,8	287,1	2,86,1	285,0
<u>4</u>	K	532,8	535,5	287,9	286,9	285,9
	E	532,5	535,4	287,5	286,7	285,6
<u>5</u>	K	532,1	-	287,2	-	285,7
	E	532,0	-	287,0	-	285,4

*K: kísérleti; E: elméleti (HAM/3).

** : átlagolt érték.

kapott kötéshossz és kötésszög adatokat alkalmaztuk az atomok koordinátáinak a meghatározásához. A kapott eredményekből megállapítottuk, hogy a HAM/3 az optimált geometriai adatokkal nem szolgáltatott számottevően jobb eredményeket.

ÖSSZEFOGLALÁS

A flavonoid alapvegyületek (γ -piron, kromon, flavon, izoflavon, auron és a kalkon) XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) adatait értelmeztük HAM/3 kvantumkémiái számítások segítségével. A molekulák O_{1s} sávjait 530–536, a C_{1s} sávokat 284–288 eV között találtuk meg. Kísérletileg sikerült a karbonil és az éter O_{1s} sávokat, valamint a különböző típusú (aromás, karbonil,

éter) C_{1s} sávokat megkülönböztetni. A 290 eV körüli tartományban a "shake-up" átmeneteket, amik a "core" ionizációval együtt járó $\pi-\pi^*$ átmenetektől erednek, sikerül azonosítani. A HAM/3 módszerrel számított core ionizációs potenciálok igen jó egyezést mutatnak a kísérleti értékekkel. Megállapítottuk, hogy a szerkezeti sajátosságok a "core" elektronok szintjén is megnyilvánulnak. Korreláció mutatkozik a karbonil O_{1s} és C_{1s} értékek és az infravörös $\nu_{C=O}$ frekvenciák között. Kimutattuk, hogy a HAM/3 típusú számítások nem szolgáltatók jobb eredményeket optimált geometriai adatokkal.

SUMMARY

The XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) data of basic flavonoid compounds (γ -pyrone, chromone, flavone, isoflavone, aurone and chalcone) were elucidated by HAM/3 quantum chemical calculations. The O_{1s} and C_{1s} bands of these molecules were assigned between 530–536 and 284–288 eV, respectively. Experimental evidence has been found for the differentiation of the carbonyl and ether O_{1s} band, as well as of the different type of C_{1s} bands (aromatic, carbonyl, ether). We succeeded in the identification of the "shake-up" transitions, arising from $\pi-\pi^*$ transitions due to "core" ionization, near the 290 eV range. The HAM/3 calculations for the "core" ionization potentials were in good accordance with the experimental data. We established that the structural features also appear at the "core" electron level, and correlation was found between the carbonyl O_{1s} and C_{1s} values and the infrared $\nu_{C=O}$ frequencies. It has been shown that HAM/3 calculations using data obtained with full geometry optimization do not provide more exact numerical results.

IRODALOM

1. Åsbrink, L., Fridh, C., Lindholm, E.: Chem. Phys. Lett. 52, 63, 69, 72 (1977).
2. Åsbrink, L., Fridh, C., Lindholm, E., De Bruijn, S.: Chem. Phys. Lett. 66, 411 (1979).
3. Åsbrink, L., Fridh, C., Lindholm, E.: Int. J. Quant. Chem. 19, 1203 (1981).
4. Åsbrink, L., Fridh, C., Lindholm, E.: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 16, 65 (1979).
5. Bieri, G., Åsbrink, L., Von Niessen, W.: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 27, 129 (1982).
6. Slater, J. C.: Adv. in Quant. Chem. 6, 1 (1972).
7. Chong, D. P.: Theor. Chim. Acta (Berl.) 51, 55 (1979).
8. Trost, D. C., Lare, W. M., McDowell, L. A., Westwood, N. P. C.: J. Mol. Struct., 90, 283 (1982).

9. De Alti, G., Decleva, P., Lisini, A.: *J. Mol. Struct.* 108, 129 (1984).
10. Barone, V., Bianchi, N., Lelj, F., Abbate, G., Russo, N.: *J. Mol. Struct.*, 108, 35 (1984).
11. Åsbrink, L., Fridh, C., Lindholm, E.: *Int. J. Mass. Spectr. and Ion Phys.*, 32, 93 (1979).
12. Chong, D. P.: *Chem. Phys. Lett.*, 82, 511 (1981).
13. Fridh, C., Åsbrink, L., Lindholm, E.: *Physica Scripta*, 20, 603 (1979).
14. Gardner, A., Mukherjee, P. K., Chong, D. P.: *J. Mol. Struct.*, 108, 25 (1984).
15. Siegbahn, K., Nordling, C., Johansson, G., Hedman, J., Hedén, P. F., Hamrin, K., Gelius, U., Bergmark, T., Werme, L. O., Manne, R., Baer, Y.: "ESCA Applied to Free Molecules", North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1969.
16. Briggs, D. (ed.): "Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Wiley Interscience, New York, 1977.
17. Colonna, F. P., Distefano, G., Guerra, M., Jones, D.: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 18, 309 (1980).
18. Åsbrink, L., Fridh, C., Lindholm, E.: "Molecular Orbital Calculations by the HAM/3 method", *Q.C.P.E.*, 13 (1981), program No. 393.
19. Sutton, L. E. (ed.): "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", Spec. Publ. No. 11., Chem. Soc., London, 1958; "Supplement", Spec. Publ. No. 18., Chem. Soc., London, 1965.
20. Dinya, Z., Litkei, Gy., Lévai, A., Bölcskei, A., Jékel, P., Rohlitz, Sz., Kiss, A. I., Farkas, M., Bognár, R.: in "Flavonoids and Bioflavonoids, Current Research Trends; Proc. of the 5th Hungarian Bioflavonoid Symp. (Eds by: Farkas, L., Gábor, M., Kállay, F.)", Akadémiai Kiadó, Bp., 1977. 247—255 pp.
21. Dinya, Z., Kiss, A. I., Pongor, G.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 98, 37 (1978).
22. Pignataro, S., Marino, R. D., Distefano, G., Mangini, A.: *Chem. Phys. Lett.*, 22, 352 (1973).
23. Carlson, T. A., Dress, W. B., Grimm, F. A., Haggerty, J. S.: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 10, 147 (1977).

FÉM-FÉM KÖTÉST TARTALMAZÓ ELEMORGANIKUS VEGYÜLETEK VIZSGÁLATA
VUV FOTOELEKTRON-SPEKTROSKÓPIÁVAL

SZEPES LÁSZLÓ, KORÁNYI TAMÁS*, NÁRAY-SZABÓ GÁBOR**

(ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, Budapest;

*MTA Izotóp Intézete, Budapest;

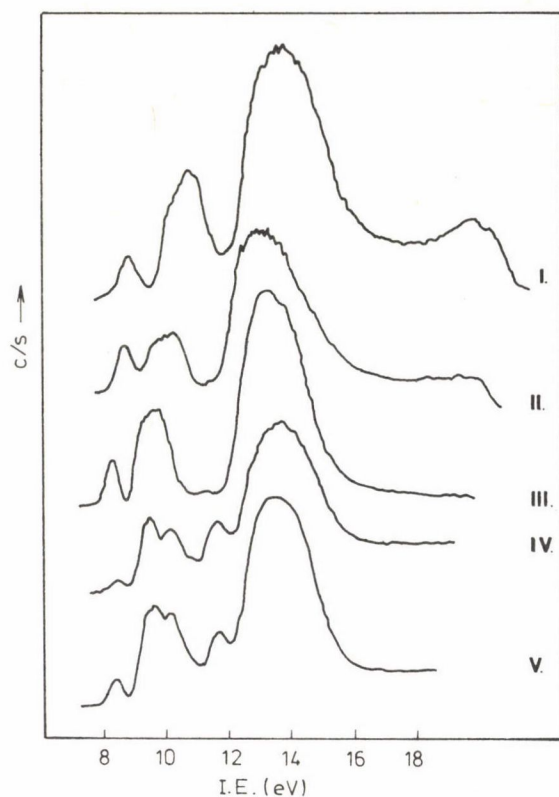
**CHINOIN Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára, Budapest)

Az elemorganikus vegyületek, számos érdekes tulajdonságukon túlmenően, az unimolekulás bomlási folyamatok tanulmányozásának ígéretes modellvegyületei. Fotoelektron-spektroszkópiai (p.e.) vizsgálatuk azt mutatja, hogy a fém-szén, valamint fém-fém kötés(ek) ionizációjával már kis foton energiánál is jól elkülönülő ionállapotok valósulnak meg, amelyekből specifikus fragmentációs folyamatok játszódhatnak le. Az ionállapotok közötti energiakülönbség nagysága összefüggésben van az elektron-relaxációs folyamatokkal, így az RRKM/QET^{*} [1] elmélet érvényességének további tanulmányozására nyílik lehetőség.

Ebben az előadásban a IV. főcsoportbeli elemek fém-fém kötést tartalmazó hexametilszarmazékainak fotoelektron-, valamint tömegspektroszkópiai és fotoelektron-fotoion koindidencia vizsgálatairól számolunk be.

A vegyületek fotoelektron-spektrumát az 1. ábra mutatja. A spektrumok kis energiájú részének besorolását a hexametil-diszilánra végzett CNDO/2 számítás eredményei alapján (ld. 1. táblázat) és hasonló vegyületek fotoelektron-spektrumával való összevetés alapján végeztük el. Az eredményeket a 2. táblázat foglalja össze. Jól látható, hogy a fém-fém, illetve fém-szén kötések ionizációjával kis energiájú, jól elkülönülő állapotok valósulnak meg. A CNDO/2 számítás eredményei pedig azt mutatják, hogy a Si-Si kötés jelentős mértékben lokalizált szilíciumatomok környezetében. Feltehető, hogy ez a megállapítás fokozott mértékben igaz a vegyületsor többi tagjára. Ennek alapján összefüggést kerestünk a vegyületek ionállapotai és tömegspektroszkópiás fragmentációja között.

*Rice—Ramsperger—Kassel—Marcus-elmélet vagy Quasi-Equilibrium Theory.



1. ábra. Az $\text{Me}_3\text{M}-\text{M}'\text{Me}_3$ vegyületek He(I) fotoelektron spektruma,
I-III: $\text{M}=\text{M}'=\text{Si}$, Ge , Sn ; IV: $\text{M}=\text{Sn}$, $\text{M}'=\text{Si}$; V: $\text{M}=\text{Sn}$, $\text{M}'=\text{Ge}$

1. táblázat

Az $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$ CNDO/2 és kísérleti ionizációs energiái (eV)
és a pályák jellege

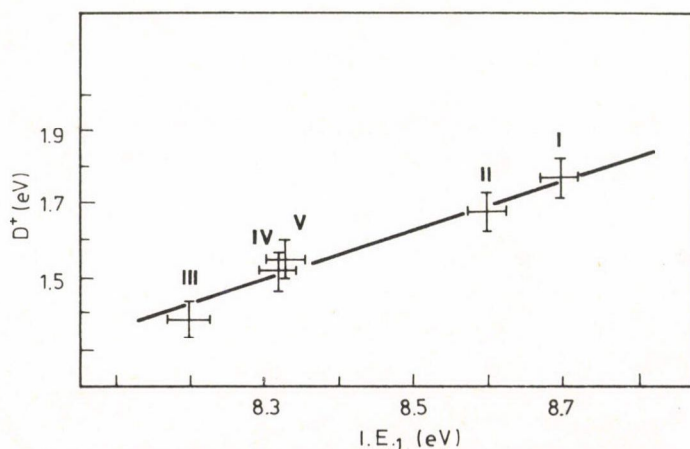
Species	A pálya jellege			Energia (eV)		
	Si (%)	C (%)	H (%)	Kísérleti	CNDO/2	
$4a_{1g}$	Si-Si	65,7	27,0	7,3	8,7	10,8
$4e_g$	Si-C (C-H)	8,9	58,3	32,8	{ 10,2 10,7	13,5
$4e_u$	C-H	12,4	59,0	28,6	{ 10,2 10,7	13,45

2. táblázat

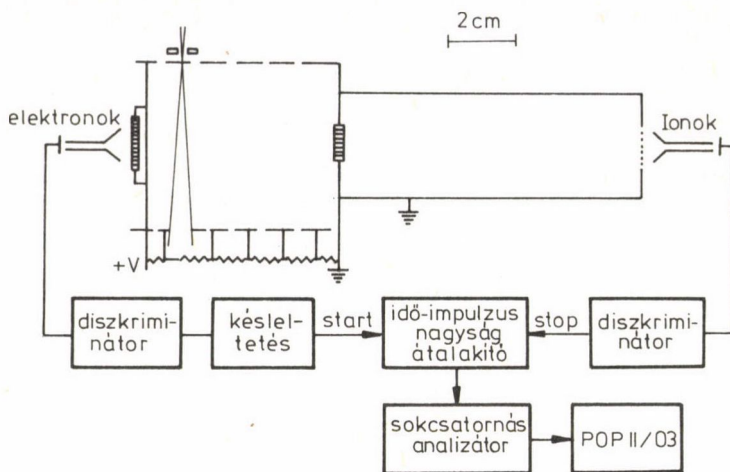
Az $\text{Me}_3\text{M}-\text{M}'\text{Me}_3$ származékok ionizációs energia értékei (eV)

M-M'	M-M' (a_1)	C_3M (e)	C_3M' (e)	C_3M (a_1)
Ge-Ge	8,6	9,7	10,2	
Sn-Sn	8,20	9,2	9,6	
Sn-Si	8,32	9,42	10,1	11,65
Sn-Ge	8,33	9,5	10,15	11,63

A szóban forgó vegyületek tömegspektroszkópiai viselkedését Lappert és munkatársai vizsgálták, ennek során meghatározták a molekulák elektronüt-közéses ionizációs energiáját (\underline{IE}), a jelentősebb fragmensek megjelenési e-nergiáját (\underline{AE}) és valószínűsítették néhány fragmentációs mechanizmust [2]. A cikkben közölt energetikai adatok felhasználásával összefüggést kerestünk a fém-fém kötés fotoelektron-spektrumból adódó ionizációs energiája, vala-mint az ionok disszociációs energiája között ($D^+ = \underline{AE} - \underline{IE}$). Az összefüggést a 2. ábra mutatja. A pontok jó közelítéssel egy egyenesen helyezkednek el, amely arra utal, hogy a fotoelektron-spektrumból a fém-fém kötés jellegére



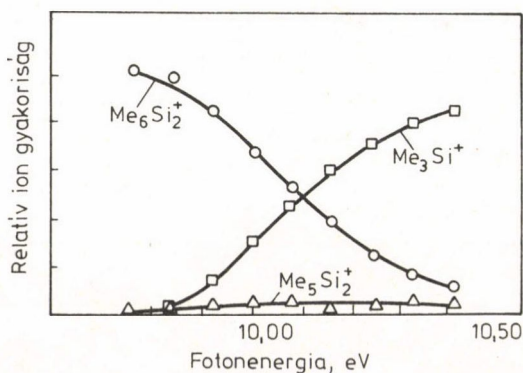
2. ábra. $D^+(\underline{AE}-\underline{IE})$ vs. \underline{IE}_1 összefüggés (D^+ számításánál az $\underline{AE}[(\text{CH}_3)_3\text{M}]^+$ értéket vettük figyelembe [2])



3. ábra. A fotoelektron-fotoion koincidencia (PEPICO) berendezés

ből jól látható, hogy a trimetil-szilil-, illetve metilgyök vesztésével keletkező ionok ugyanabból a szülőionból keletkeznek párhuzamos folyamatokban. Az ionok relatív gyakorisága a fotonenergiával folytonosan változik, ami a molekula statisztikus viselkedésére utal (reakciókinetikai szempontból).

A statisztikus viselkedés egyébként összefüggésbe hozható a molekulaionon belüli relaxációs folyamatok sebességi állandójával (k_{nr}) is [4]. A molekulaion elektrongerjesztési energiája ugyanis — a statisztikus elmélet értelmében — sugárzás nélküli átmenetek révén alakul át az ion alapállapo-



4. ábra. A hexametil-diszilán letörési diagramja

3. táblázat

Az energiarés-törvény alkalmazása az Me_6M_2 típusú vegyületekre

Vegyület	$\Delta E/eV$	$h\nu_{\max}/J$	k_{nr}/s^{-1}
Me_6Si_2	1,75	$5,963 \times 10^{-20}$	$\sim 9,1 \times 10^{10}$
Me_6Ge_2	1,35	$5,963 \times 10^{-20}$	$\sim 2,6 \times 10^{11}$
Me_6Sn_2	1,20	$5,963 \times 10^{-20}$	$\sim 4,0 \times 10^{11}$

tának rezgési energiájává. Érthető tehát, hogy a specifikus fragmentációs folyamatok (k_{spec}) és a sugárzásmentes átmenetek sebességi állandójának aránya a statisztikus viselkedést meghatározza. Az energiarés törvénye (Energy Gap Law) [4] becslést enged meg k_{nr} nagyságrendjére vonatkozóan:

$$k_{nr} = 10^{13} \exp(-\Delta E/h\nu_{\max}), \quad (1)$$

ahol ΔE a szomszédos ionállapotok közötti energiakülönbség, ν_{\max} pedig a legnagyobb rezgési frekvencia a kisebb ionizációs energiához tartozó ionállapotban. A vizsgált vegyületek esetén ΔE a fotoelektron-spektrumból meghatározható ($I_{E_2} - I_{E_1}$), ν_{\max} a C-H nyújtási frekvencia $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ értékével közelíthető. Ezeket az adatokat az (1) összefüggésbe helyettesítve a 3. táblázatban látható eredményeket kaptuk.

A tömegspektroszkópiás mérési körülmények között a metastabilis molekulaiionok élettartama $\sim 10^{-6} \text{ s}$, bomlási sebességi állandójuk tehát $\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$. Ez az érték nagyságrendekkel kisebb, mint a 3. táblázatban szereplő közelítő k_{nr} adatok. Ez ismét azt valószínűsíti, hogy a IV. főcsoport fém-fém kötéseket tartalmazó metilszármazékainak ionos unimolekulás bomlása a vizsgált energiatartományban nem mond ellent a statisztikus elméletnek.

Köszönettel tartozunk prof. G. Distefanonak (Laboratorio di C.N.R., Ozzano Emilia, Olaszország) és prof. T. Baernek (University of North Carolina, Chapel Hill N.C., USA) azért, hogy laboratóriumukban kiváló UPS, illetve PEPICO mérési lehetőségeket biztosítottak.

ÖSSZEFOGLALÁS

A IV. főcsoportbeli elemek hexametil-származékainak ionállapotait és ionos unimolekulás folyamatait vizsgáltuk UPS, elektronütközéses tömegspektroszkópai és PEPICO mérések alapján. A sugárzásmentes átmenetek sebességi állandóit az energiarés törvénye alapján becsültük. Eredményeink összhangban vannak az RRKM/QET elmélet alapfeltevéseivel.

SUMMARY

Ionic states and ionic unimolecular decomposition of Hexamethyl derivatives of IV. Main Group elements have been investigated by UPS, electron impact mass spectrometry and PEPICO technique. The rate of radiationless transitions was estimated on the basis of Energy Gap Law. The results are in agreement with the basic principles of RRKM/QET theory.

IRODALOM

1. W. Forst: "Theory of Unimolecular Reactions", Academic Press, New York (1973).
2. M. F. Lappert, J. B. Pedley, J. Simpson, T. R. Spalding: *J. Organomet. Chem.*, 29 (1971) 195.
3. T. Baer: in "Gas Phase Ion Chemistry", M. T. Bowers, ed., Academic Press, New York (1979), Chap. 5.
4. J. H. D. Eland: in "Electron Spectroscopy", C. R. Brundle, A. D. Baker, eds, Academic Press, London and New York, Vol. 3 (1979), Chap. 5.

NÉHÁNY ÓNTARTALMÚ FÉMRETEG IONSUGARAS ÖTVÖZÉSÉNEK VIZSGÁLATA
MÖSSBAUER SPEKTROSKÓPIÁVAL

NAGYNÉ CZAKÓ ILONA*, VÉRTEŠ ATTILA*,
GIOVANNI PRINZIPI**,
CRISTIANA TOSELLO***, LUIGI M. GRATTON***

(*ELTE Magkémiai Laboratórium, Budapest;
**Padovai Tudományegyetem, Kémiai Technológiai Intézet, Padova;
***Trentói Egyetem, Fizika Tanszék, Trento)

A metallurgiával foglalkozó kutatók már régen felismerték, hogy a fémek és ötvözetek olyan fontos sajátságait, mint a korrózió, elfáradás, dörzsállóság, kopásállóság, az anyag felületi rétegének a sajátságai és jellemzői határozzák meg. Pl. az Al felületén kialakuló 1-2 molekulavastagságú összefüggő Al_2O_3 réteg hosszú ideig megvédi az Al-ot a korróziótól. Ezért különböző felületmódosító eljárásokat alkalmaznak már régóta, ezek közül a legegyszerűbb az ón-bevonás.

Az ionimplantációt — gyorsított ionoknak a fém felületébe való bevitele — mintegy 10 éve kezdték használni a fémek felületi sajátságainak a módosítására. Ezzel az eljárással szelektíven lehet megváltoztatni a fémek felületi rétegének a jellemzőit, anélkül, hogy az előnyös és kívánatos "bulk" sajátságok, pl. mechanikai szilárdság változnának. Az implantáció során olyan felületi mikroszerkezet alakul ki, amely jelentős mértékben növeli a fém ellenállását kopással, magas hőmérsékleten történő oxidációval, korrózióval szemben [1—2].

Az ionimplantáció igen költséges eljárás: gyorsító berendezés és az implantálandó ionoknak megfelelő sugárforrás szükséges. Ennek ellenére ma már nemcsak laboratóriumi méretekben alkalmazzák, ipari jelentősége is fokozódik. Az ionimplantáció előnyei egyéb felületbevonó technikákkal szemben:

i) Az implantáció során az új felületi réteg termodinamikailag nem stabilis körülmények között alakul ki, a normál kémiai és metallurgiai oldhatósági szabályok tehát nem érvényesek. Az implantált ionoknak olyan koncentrációja is elérhető, amely más módszerekkel nem valósítható meg az adott rendszerben. Gyakran termodinamikailag nem stabilis fázisok is keletkeznek.

ii) A kezelt tárgy mérete nem változik meg az eljárás során, az új felületi réteg integrális része a szilárd anyagnak.

iii) Nem jelentkezik adhéziós problémák a bevonat és a szubsztrátum között, amelyek más felületbevonó eljárásoknál gyakran fellépnek.

Leggyakrabban N-ionokat és nehéz fémionokat implantálnak fémekbe, ötvözetekbe. N-ionoknak acélba való implantációjakor finom eloszlású fémmitridok, karbonitridek és az intersticiálisan befogott nitrogén szilárd oldata keletkeznek és ezek az új fázisok okozzák a felületi réteg természetének megváltozását. Nehézfém-ionoknak acélba való implantációja kettősoxidok (pl. CaTiO_3 , YCrO_3) vagy spinellek (FeCr_2O_4) kialakulása révén jelentős mértékben csökkenti az acél magas hőmérsékleten történő oxidációját (turbinák).

Nhézfém-ionokból nagy intenzitású iparilag alkalmazható ionforrás készítése rendkívül nehéz, ezért az utóbbi néhány évben fokozódott az ionsugaras ötvözés (Ion Beam Mixing) jelentősége. Ennél az eljárásnál a kiválasztott felületmódosító adaléknak a szubsztrátumba való bevitele előzetesen leválasztott fedőrétegnek gyorsított gázionokkal való bombázásával történik (N^+ , Xe^+ , Ar^+). Az ionbombázásnak az eredményeként olyan réteg alakul ki a szubsztrátum felületén, amelyben a szubsztrátum és a bevonat atomjai ötvöződnek. Új fázisok képződnek, olyanok is, amelyek esetleg termodinamikailag instabilak. Az ionbombázás hatása maximálisan 1-200 nm mélységben észlelhető a bombázó ionok energiájától, a hőmérséklettől függően.

Jelen közleményben beszámolunk arról, hogy hogyan hat az ionsugárral való bombázás egy olyan többkomponensű galvánbevonat (Co-Sn) fázisösszetételére, amelynek a vastagsága többszöröse annak a távolságnak, amelyen belül az ionbombázás hatása egyáltalán észlelhető. Másrészt bemutatjuk, hogy vékony bevonatok (Sn) bombázásával hogyan módosítható a szubsztrátum (Al és Ni) felületi rétegének a szerkezete.

Kísérleti módszerként a konverziós elektron Mössbauer spektroszkópiát (CEMS) választottuk, ugyanis a konverziós elektron detektorral a vizsgált minta vékony felületi rétegről nyerhetünk információt, óntartalmú minták esetében ~400 nm-ről.

Co-Sn galvánbevonatok összetételének változása ionbombázás hatására

A Co-Sn galvánbevonatokat krómbevonatok helyett alkalmazzák, ui. olcsóbbak, korrózióval szemben ellenállóbbak, külső megjelenésük viszont hasonló. A Co-Sn bevonatokat nikkellel bevont részfelületre választottuk le lúgos szulfátfürdőből [3]. A No. 1. minta friss, a No. 2. pedig regenerált fürdőből való elektrolízissel készült. A bevonat vastagsága ~5000 nm volt.

1. táblázat

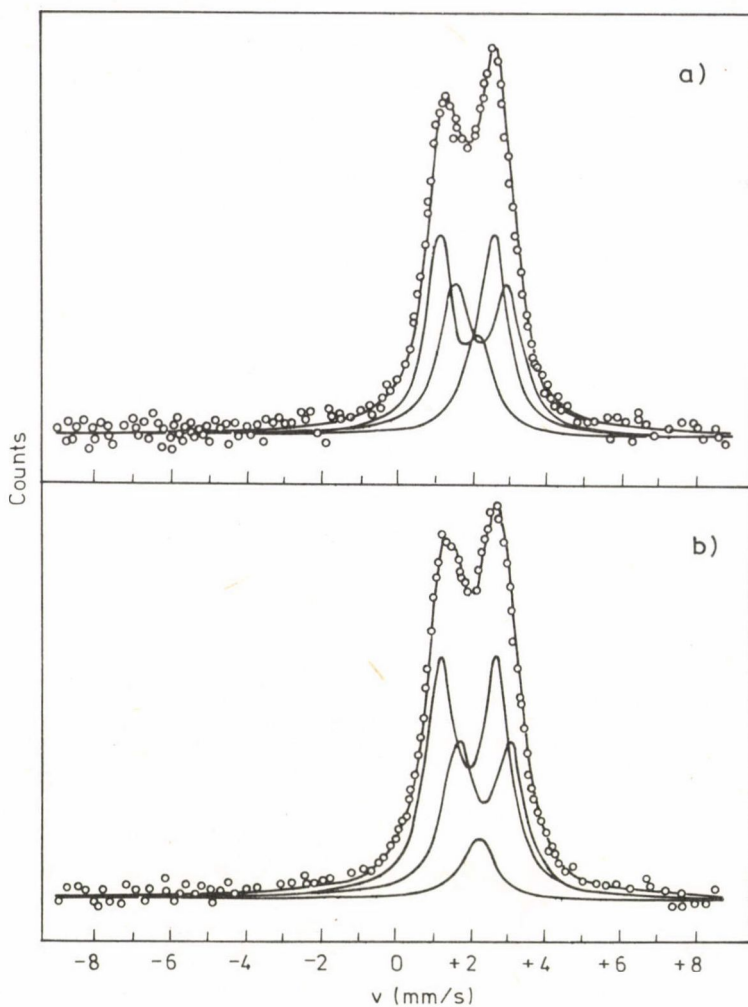
Minta	Oldott ón			CoSn				γ' -Co ₃ Sn ₂			
	δ mm/s	Γ mm/s	Terület %	δ mm/s	Δ mm/s	Γ mm/s	Terület %	δ mm/s	Δ mm/s	Γ mm/s	Terület %
1 besugárzás előtt	2,14	1,06	15,2	2,23	1,42	1,00	39,6	1,86	1,48	0,84	45,2
1 besugárzás után	2,18	1,06	8,5	2,35	1,42	1,00	37,2	1,93	1,48	0,94	54,3
2 besugárzás előtt	2,05	1,02	8,5	2,18	1,52	0,98	44,6	1,76	1,44	0,90	46,9
2 besugárzás után	2,10	0,96	7,3	2,15	1,54	0,98	35,5	1,83	1,40	0,98	57,3

* δ : a Ca¹¹⁹SnO₃-ra vonatkozó izomer eltolódás, Δ : a kvadrupólus felhasadás, Γ : a félértékszélesség. Terület %: a megfelelő vonal alatti terület az egész spektrum területének %-ában kifejezve.

Az ionbombázás szobahőmérsékleten történt 100 keV energiájú, 10¹⁷ ion/cm² dózisu N-ionokkal. A konverziós elektron detektorral felvett spektrumokat számítógéppel értékeltük ki, az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze. A Mössbauer spektrumokat, amelyek az egyes komponenseknek megfelelő alspektrumokat is tartalmazzák, az 1. és 2. ábrán mutatjuk be. Besugárzás előtt a Co-Sn galvánbevonatoknak három fő komponense van: (1) kobaltban oldott ón (singlet a Mössbauer spektrumom), (2) CoSn (az egyik dublett $\delta = 2,1-2,3$ mm s⁻¹, $\Delta = 1,4-1,5$ mm s⁻¹ paraméterekkel) és (3) γ' -Co₃Sn₂ (a másik dublett, amelynek Mössbauer paraméterei: $\delta = 1,75-1,93$ mm s⁻¹ és $\Delta = 1,38-1,48$ mm s⁻¹). Az 1. táblázat adatai azt mutatják, hogy a besugárzott minták ugyanezeket a komponenseket tartalmazzák, de szignifikánsan megváltozott koncentrációban. Az ionbombázás hatására a következő változások történtek a bevonatok összetételében:

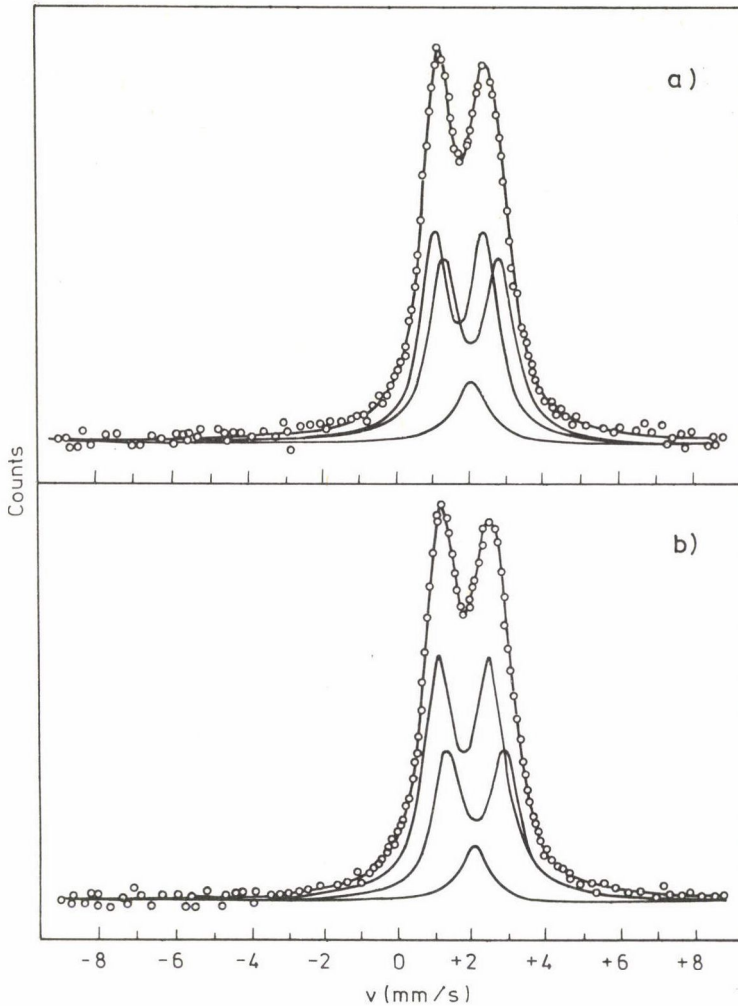
- i) az oldott ón és a CoSn koncentrációja csökkent,
- ii) a γ' -Co₃Sn₂ koncentrációja nőtt.

A különböző fázisoknak a besugárzás során bekövetkező szelektív elporlódása nem zárható ki. Feltételezzük azonban, hogy nem egyedül ez a mechanizmus felelős a CoSn bevonatok felületi rétegének összetételében végbement változásokért, hanem a nagy dózisu N⁺-ionokkal való bombázás hatására az oldott ón és a CoSn fázis részben γ' -Co₃Sn₂-vé alakul át. A jelen levő fázisok



1. ábra. No. 1. Co-Sn galvánbevonat Mössbauer spektruma: a) besugárzás előtt, b) besugárzás után

között tehát a γ -Co₃Sn₂ a legstabilabb az adott körülmények között. A kísérleti eredmények értékelésénél figyelembe kell venni, hogy a CEMS információk kb. egy nagyságrenddel mélyebb rétegekből származnak (~400 nm), mint amelyben az adott feltételek mellett az ionbombázás hatásos (~50 nm). Ez azt jelenti, hogy az ionbombázásnak a Co-Sn galvánbevonat fázisösszetételére kifejtett hatása jóval nagyobb, mint amit az 1. táblázat adatai mutatnak, ugyanis a konverziós elektron detektor nemcsak a felületi, megváltozott ösz-



2. ábra. No. 2. Co-Sn galvánbevonat Mössbauer spektrumai:
 a) besugárzás előtt, b) besugárzás után

szetételű bombázott réteget "látja", hanem az alatta lévő, változatlan összetételű ötvözetréteget is.

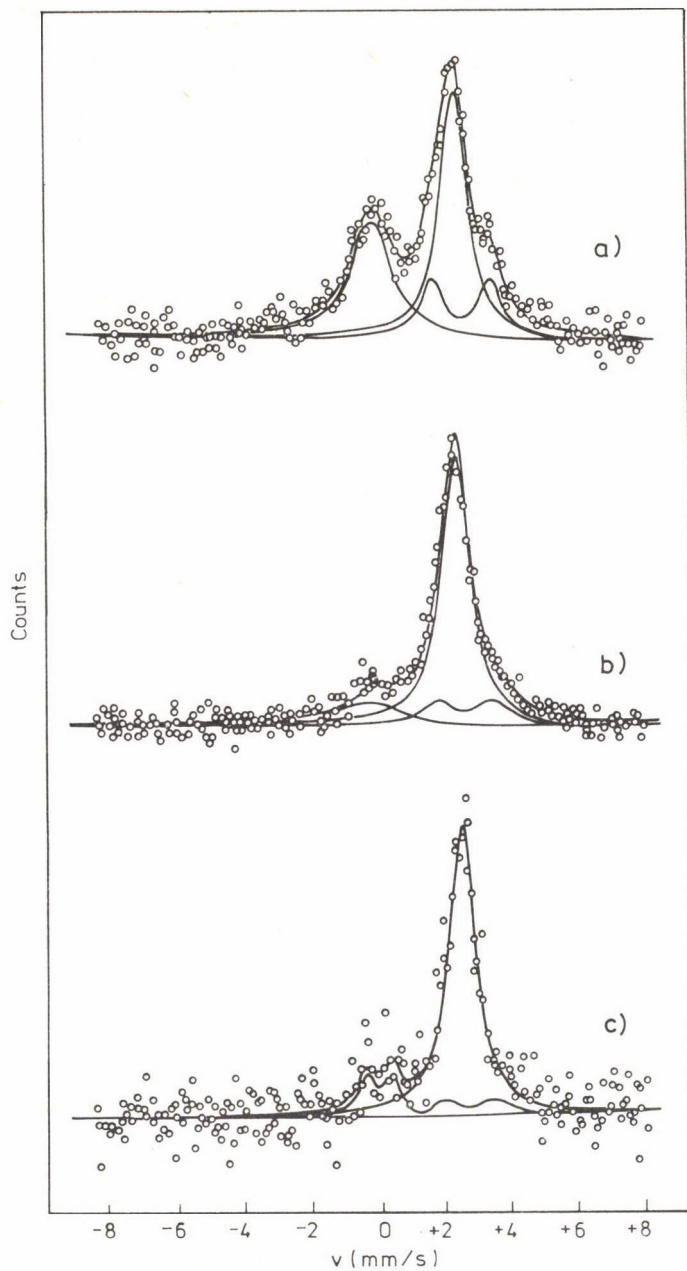
Alumínium és vékony ónréteg ionsugaras ötvözése

Az ónbevonatok párologtatással, ill. elektrokémiai úton készültek. A bevonatok vastagsága 40 nm, ill 100 nm volt. A mintákat szobahőmérsékleten 100 keV energiájú Xe^+ ionokkal bombáztuk 10^{15} - 5×10^{16} ion/cm² dózissal. A

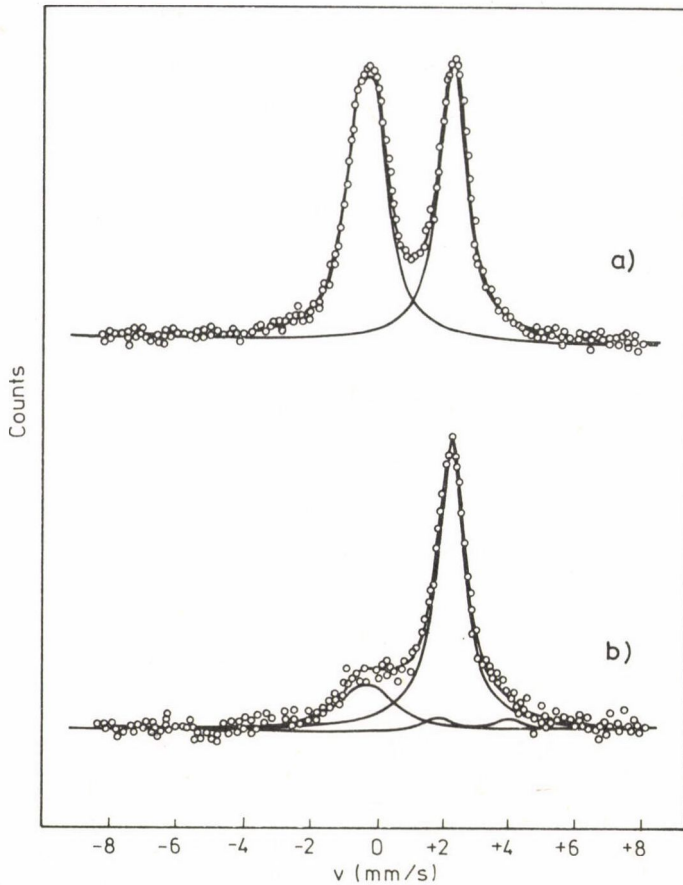
2. táblázat

Minta	β - Sn			SnO ₂ , ill. SnAl ₂ O ₅				SnO, ill. SnAl ₂ O ₄			
	δ mm/s	Γ mm/s	Terület %	δ mm/s	Δ mm/s	Γ mm/s	Terület %	δ mm/s	Δ mm/s	Γ mm/s	Terület %
Párolgata- tással ké- szült bevo- nat besugár- zás előtt	2,57	0,98	47,1	0,11	0,32	1,40	33,2	2,84	1,96	0,88	19,7
10 ¹⁵ ion/cm ² Xe ⁺ -nal való besugárzás után	2,56	1,10	73,2	0,12	0,56	1,60	11,6	2,96	1,86	1,12	15,1
10 ¹⁶ ion/cm ² Xe ⁺ -nal való besugárzás után	2,52	0,96	78,1	0,17	0,74	0,82	14,1	3,22	1,90	0,88	7,9
Elektrokémi- ai úton le- választott bevonat be- sugárzás e- lőtt	2,55	1,02	45,3	-0,05	0,58	0,98	54,7	-	-	-	-
5 x 10 ¹⁶ ion/cm ² Xe ⁺ -nal való besugárzás után	2,56	1,08	72,6	0,12	0,65	1,60	21,1	3,31	2,20	1,16	6,3

Mössbauer spektrumok számítógépes analizisének eredményeit a 2. táblázatban közöljük. A párolgattással készült ónbevonat β -Sn-t, SnO₂-t és SnO-t tartalmaz (ld. 3/a ábra), a szinglet $\delta = 2,57$ mm-nél β -Sn, az egyik dublett $\delta = \sim 0$ mm s⁻¹ körül SnO₂, míg a nagyobb izomereltolódású SnO jelenlétére utal. Bár a spektrumon az SnO₂-nek megfelelő vonal elég intenzív (33,2%), az egyes komponensek Debye-Waller-faktorainak értékeit is figyelembe véve kiszámítható, hogy a bevonatban levő ónnak csak 6,5%-a van SnO₂ formájában. 10¹⁵ ion/cm² dózisu Xe⁺-ionokkal való bombázás hatására az ónoxidok relatív mennyisége csökkent az elporlódás (sputtering) következtében (3/b ábra). Figyelemre méltóbb azonban a Mössbauer paraméterek változása, ill. eltolódása az SnAl₂O₄, ill. SnAl₂O₅ [4] megfelelő értékei felé. 10¹⁶ ion/cm² dózisu Xe⁺



3. ábra. Alumínium felületre párologtatással felvitt ónbevonat
 Mössbauer spektrumai:
 a) besugárzás nélkül, b) besugárzás 10^{15} Xe⁺/cm²-rel,
 c) besugárzás 10^{16} Xe⁺/cm²-rel



4. ábra. Alumínium felületére elektrolízissel leválasztott ónbevonat Mössbauer spektrumai:

a) besugárzás nélkül, b) besugárzás $5 \times 10^{16} \text{ Xe}^+/\text{cm}^2$ -rel

ion bombázás esetén a két dublett Mössbauer paraméterei azonosak az Sn(II)-, ill. Sn(IV)-aluminát megfelelő irodalmi adataival. A $\sim 0 \text{ mm s}^{-1}$ izomereltolódású dublett területének kismértékű növekedése arra enged következtetni, hogy míg a sputtering miatt a felületen levő ónoxidok mennyisége csökken, ugyanakkor az ionbombázás elősegíti az Sn(II)- és Sn(IV)-aluminát kialakulását az Al/Sn határrétegben, az Al felületén ui. mindig található egy vékony oxidréteg. Az alumínium felületére elektrokémiai úton leválasztott Sn bevonat csak β -ónt és SnO_2 -t tartalmaz (4/a ábra). $5 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ dózisú Xe^+ -ionokkal történő bombázás hatására ebben az esetben is Sn(IV)-aluminát és

Minta	β - Sn			Ni_3Sn			Oldott	
	δ mm/s	Terület %	Ón számí- tott mennyisége %	δ mm/s	Terület %	Ón számí- tott mennyisége %	δ mm/s	Terület %
Besugárzás előtt	2,58	51,8	78,9	1,58	34,9	18,9	-	-
10^{15} ion/cm ² Xe ⁺ -nal besu- gárzott	2,60	48,7	73,4	1,52	23,7	12,7	2,21	25,3
5×10^{15} ion/cm ² Xe ⁺ -nal besu- gárzott	2,56	47,8	72,3	1,52	37,3	20,1	-	-
10^{16} ion/cm ² Xe ⁺ -nal besu- gárzott	2,51	13,0	29,7	1,48	48,6	39,6	-	-

Sn(II)-aluminát kialakulását észleltük (4/b ábra). Meg kell azonban jegyezni, hogy az Al és Sn ötvöződését, pl. alumíniumban oldott ón fázis kialakulását nem észleltük. B y n c z y c k a és munkatársai [5] alumíniumnak 70 keV energiájú, 2×10^{16} ion/cm² dózisu ¹¹⁹Sn ionokkal való bombázása során az alumíniumban szubsztitucionálisan oldott ónfázis kialakulását tapasztalták (a spektrumon szinglet $\sim 2,35$ mm s⁻¹-nél).

Nikkel és ón ionsugaras ötvözése

A nikkelbevonatok korróziótűrését gyakran növelik nikkel és ón együttes elektrokémiai leválasztásával. A Ni-Sn galvánbevonatok sok szempontból előnyösebb sajátságokkal rendelkeznek, mint a komponensek külön-külön. Ni és Sn együttes leválasztása helyett nikkel szubsztrátumra felvitt ónbevonat ionbombázásával kíséreltük meg a nikkel felületi sajátságainak módosítását. A Ni szubsztrátumra párologtatással felvitt ónbevonatot (40-50 nm) 10^{15} - 10^{16} ion/cm² dózisu Xe⁺-ionokkal bombáztuk. A Mössbauer spektrumok analízisének eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze. A Mössbauer spektrumokat az 5. ábra szemlélteti. Az ónbevonat és a Ni szubsztrátum között szobahőmérsékleten interdiffúzió van, amire az 1,58 mm s⁻¹ sebességnél jelentkező szing-

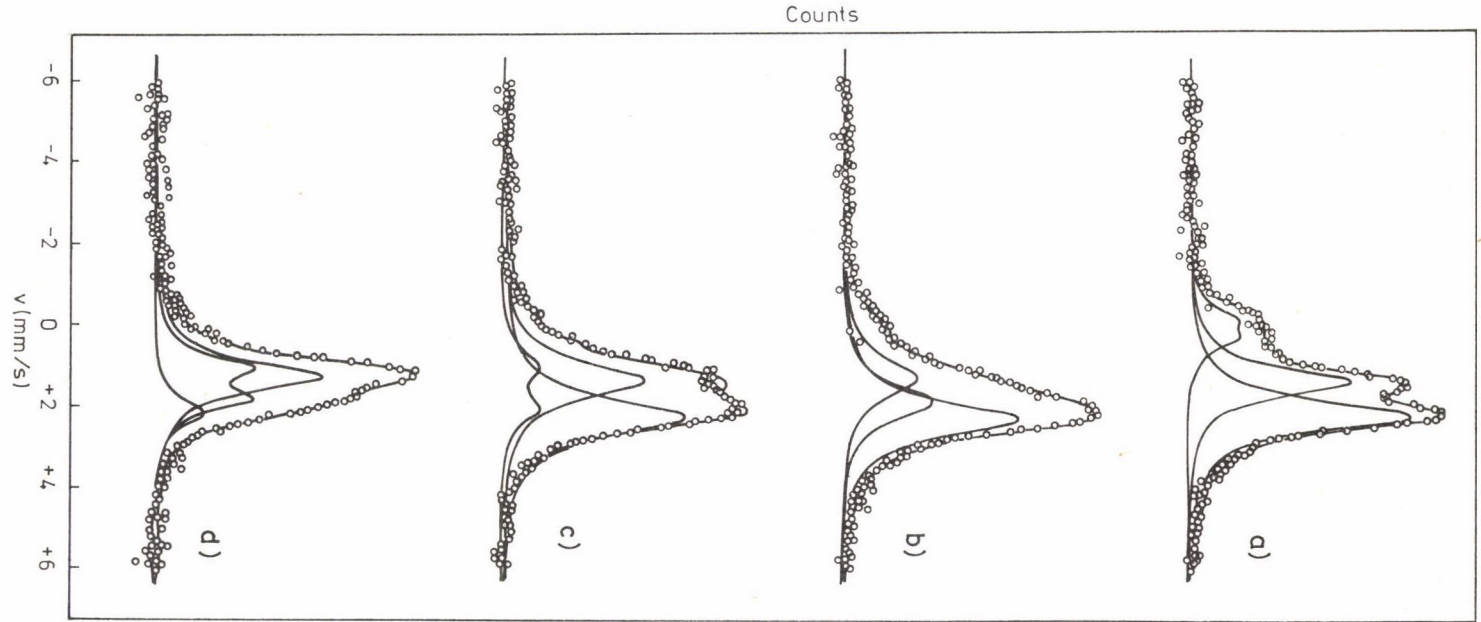
táblázat

ón		Ni ₃ Sn ₂			SnO ₂				
Ón számí- tott mennyisége %	δ mm/s	Δ mm/s	Terület %	Ón számí- tott mennyisége %	δ mm/s	Δ mm/s	Terület %	Ón számí- tott mennyisége %	
-	-	-	-	-	0,08	0,58	13,3	2,2	
13,6	-	-	-	-	-0,10	0,44	2,2	0,3	
-	1,76	1,26	13,8	7,4	0,06	0,68	1,1	0,2	
-	1,66	1,14	37,2	30,5	-0,03	0,68	1,2	0,2	

let utal, ez Ni₃Sn összetételű intermetallikus vegyületet reprezentál. A bevonat felszínén SnO₂ észlelhető (5/a ábra). Az implantáció drasztikus változásokat okoz a felületi réteg szerkezetében. 10¹⁵ ion/cm² dózis esetén (5/b ábra) új fázis alakul ki, nevezetesen a Ni mátrixban oldott ón (szinglet 2,21 mm s⁻¹-nél [6]), az SnO₂ relatív mennyisége pedig csökken a porlasztás következtében. A vonalak szélesek ebben a mintában, feltehetően azért, mert az egyes fázisok kristályrácsa hibahelyekkel telített.

5 × 10¹⁵ ion/cm² dózis esetén (5/c ábra) az oldott ón fázis eltűnik, viszont egy újabb intermetallikus vegyület képződése indul meg, az Ni₃Sn₂-é, amire a spektrumon a ~1,7 mm s⁻¹-nél megjelenő dublettből következtethetünk. 10¹⁶ ion/cm² Xe⁺ dózis mellett a fémes ón mennyisége jelentősen csökken, az intermetallikus fázisoké pedig nő, jelezve a fémes ónnak Ni-Sn vegyületekké való átalakulását.

Előzetes vizsgálatok azt mutatják, hogy különösen az utolsó minta korróziótűrése jelentékeny mértékben fokozódott pl. H₂S-t tartalmazó atmoszférában. Az ionbombázás hatására kialakult új felületi réteg kiváló sajátságaiiban nyilvánvalóan az ötvöződésnek van elsődleges szerepe.



5. ábra. Nikkel felületre párologtatással felvitt ónréteg Mössbauer spektrumai:
 a) besugárzás nélkül, b) besugárzás 10^{15} Xe^+/cm^2 -rel, c) besugárzás 5×10^{15} Xe^+/cm^2 -rel,
 d) besugárzás 10^{16} Xe^+/cm^2 -rel

ÖSSZEFOGLALÁS

Néhány óntartalmú fémréteg ionsugaras ötvözését tanulmányoztuk a konverziós elektron Mössbauer spektroszkópia alkalmazásával. Co-Sn galvánbevonatokban a CoSn és az oldott ón fázisok γ' -Co₃Sn₂-vé való átlakulását tapasztaltuk. Nikkel szubsztrátumra leválasztott ónréteg ionsugárral való bombázása a nikkel és ón ötvöződését, Ni₃Sn és Ni₃Sn₂ fémközi vegyületek képződését eredményezte.

SUMMARY

The effect of ion beam irradiation on some tinc-containing metall-layers has been studied by Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy. In case of Co-Sn electrodeposits a transformation of CoSn and dissolved tin to γ' -Co₃Sn₂ was observed. The ion beam irradiation of tin layer evaporated onto nickel substrate resulted in the formation of Ni₃Sn and Ni₃Sn₂ intermetallic compounds.

IRODALOM

1. Baumwol, I. J. R.: Ion Implantation Science and Technology, szerk.: Ziegler, J. F., 261–310. Academic Press, New York, 1984.
2. Dearnaley, G.: Ion Implantation Equipment and Techniques, szerk.: Ryssel, H., Glawisching, H., 332–346. Springer-Verlag, Berlin, 1983.
3. Jaén, J., Varsányi, M. L., Kovács, É., Czakó-Nagy, I., Búzás, A., Vértés, A., Kiss, L.: Electrochim. Acta 29, 1119 (1984).
4. Gray, P. R., Farha, F. E.: Mössbauer Effect Methodology, szerk.: Gruverman, I. J., Seidel, C. W., 10. k., 47–68. Plenum Press, New York, 1976.
5. Binczycka, H., Drwiega, M., Miczko, B., Sawicki, J. A., Stanek, J., Tyliczak, T.: Proc. of Int. Conf. on Surface Modification of Metals by Ion Beams, Heidelberg, Germany, Sept. 17–21, 1984.
6. Flinn, P. A.: Mössbauer Isomer Shifts, szerk.: Shenoy, G. K., Wagner, F. E., 609. North Holland, New York, 1978.

TIOFÉNSZÁRMAZÉKOK KÖZELI UV SPEKTRUMÁNAK ÉRTELMEZÉSE CNDO/S MÓDSZERREL

NYULÁSZI LÁSZLÓ, VESZPRÉMI TAMÁS

(Budapesti Műszaki Egyetem, Szervetlen Kémiai Tanszék,
1521 Budapest, Gellért tér 4.)

A tiofén UV spektrumának értelmezése mind a mai napig nem mentes a problémáktól, noha a kérdéskört igen behatóan vizsgálták [1—9]. A sávrendszerek számát és szimmetriáját illetően a legújabb munkák is csak bizonytalan feltevéseket [2—3] és egymásnak ellentmondó állításokat [9—11] tartalmaznak. Míg a tiofén gőzspektrumán két, oldatspektrumán egy sávrendszer látható, az MCD spektrumon [7, 8] szintén két sávrendszer figyelhető meg. Az elektronimpakt spektrumokon egy [12], illetve három [13] sávot észleltek. Kvantumkémiai számítások szerint két $\pi^* \leftarrow \pi$ átmenet és Rydberg-átmenet [5] található ezen spektrumtartományban. Az átmenetek $\pi_4 \leftarrow \pi_3$ ($B_2 \leftarrow A_1$), illetve a $\pi_4 \leftarrow \pi_2$ ($A_1 \leftarrow A_1$) átmenetek lehetnek, melyek sorrendje az alkalmazott közelítés módjától és a paraméterezéstől függően felcserélődik.

Helyettesített tiofénszármazékok közeli UV spektrumát többen vizsgálták [1, 8, 14—18], azonban — amint ezt a legújabb összefoglaló munkákban [3] is felvetik — a spektrumok kvantumkémiai értelmezésével nem foglalkoztak annak ellenére, hogy az ily módon nyert információk az alapmolekula spektrumának jobb megértéséhez vezetnének.

Jelen munka célja helyettesített tiofénszármazékok közeli UV spektrumában a vegyértékelektron-átmenetek szisztematikus vizsgálata, arra a kérdésre keresve a választ, hogy egyszerű helyettesítők (alkil, halogén, trimetilszililcsoportok) esetén

— jelentkezik-e új elektronátmenet az alapmolekulához képest a közeli UV tartományban,

— megváltozik-e az átmenetek sorrendje.

Kísérleti rész

A vizsgált származékokat a szokásos módszerekkel [1] állítottuk elő, s többszöri desztillációval tisztítottuk, tisztaságukat gázkromatográfiásan ellenőriztük.

A spektrumokat SPECORD UV-VIS készüléken vettük fel.

A kvantumkéimiai számításokat módosított CNDO/S módszerrel végeztük el [19]. Az alkalmazott paraméterek a következők voltak (eV-ban):

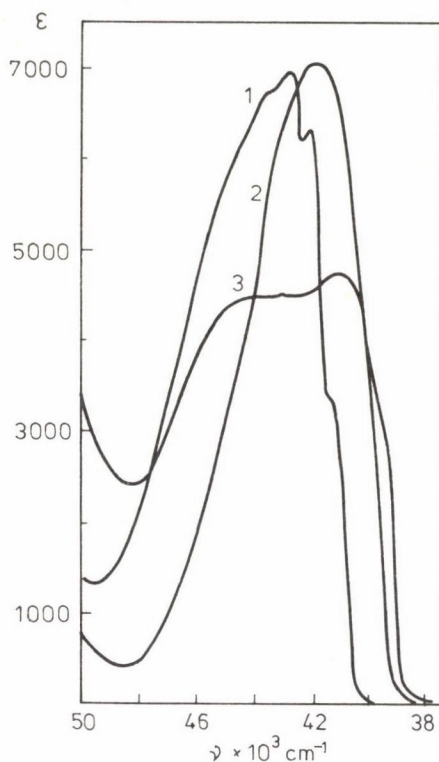
$$\begin{array}{ll} \text{Cl:} & 1/2 (I + A)_S = 21,591; & 1/2 (I + A)_P = 8,708; \\ & 1/2 (I + A)_D = 0,977; & \gamma_{\text{Cl,Cl}} = 16,3; \quad \beta_{\text{Cl}}^0 = -23,0; \\ \\ \text{Si:} & 1/2 (I + A)_S = 12,119; & 1/2 (I + A)_P = 5,998; \\ & 1/2 (I + A)_D = -0,781; & \gamma_{\text{SiSi}} = 6,73; \quad \beta_{\text{Si}}^0 = -13,0. \end{array}$$

A többi felhasznált paraméter korábbi munkáinkban található [14]. Az elektronátmeneteket a konfigurációs kölcsönhatás (CI) módszerrel számítottuk. Minden esetben a 42 legkisebb energiájú konfigurációt vettük figyelembe. A geometriai adatokat az INTERATOMIC DISTANCES gyűjteményből [20] vettük. A helyettesítők gyűrűhöz való kapcsolódására a hidrogénnel megegyező kötéstételt tettünk fel.

Eredmények, diszkusszió

Az 1. ábrán a tiofén, a 2-Cl-tiofén és a 3-Cl-tiofén n-hexános oldatának spektruma látható. Míg az első két vegyület spektrumán egy, az utóbbián két sáv látható. Mivel a klór mint helyettesítő rendszerint nem okoz jelentős változást aromás rendszerek UV spektrumán, felmerül a kérdés, hogy egy új elektronátmenet megjelenéséről van-e szó, avagy egy, az alapmolekula (és jó néhány egyéb származék) esetén a spektrumban nem látható átmenet jelenik itt meg. A vizsgált sávrendszerek vegyértékelektron-átmenetként asszignálhatók. A vegyértékelektron-átmenetek értelmezésére a CNDO/S módszer alkalmas. E feltételezés nem áll ellentmondásban azzal, hogy a tiofénre elvégzett kvantumkéimiai számítások nem adnak megbízható eredményt. Ez esetben ugyanis nem abszolút, hanem relatív hatásokat vizsgáltunk, a szubsztituensek hatását az átmeneti energiákra és oszcillátorerőségekre.

Az 1. táblázat a különböző típusú (I és M effektusú) és különböző helyzetben (α és β) szubsztituált tiofének mért és számított spektrumadatait tartalmazza. A táblázat egyes soraiban alul a mért, felül a számított átme-



1. ábra. A tiofén, 2-klór-tiofén és 3-klór-tiofén közeli UV spektruma

neti energia (eV-ban), és oszcillátorerősség értékek találhatóak. Az adatokból az alábbi következtetések vonhatók le:

1. A számítások szerint az első elektronátmenet $\pi_4 \leftarrow \pi_3$ (a szimmetrikusan szubsztituált származékok esetén $B_2 \leftarrow A_1$ szimmetriájú). Ez az átmenet a CI során nem keveredik más elektronátmenetekkel.

A második elektronátmenet a számítások szerint $\pi_4 \leftarrow \pi_2$ típusú (a szimmetrikusan szubsztituált származékok esetén $A_1 \leftarrow A_1$ szimmetria). Itt a CI során két átmenet jelentősen keveredik egymással. Közülük a $\pi_4 \leftarrow \pi_2$ lineárkoefficiense 0,83–0,88 közötti érték, míg a $\pi_5 \leftarrow \pi_3$ lineárkoefficiense 0,4 körül van. A $\pi_5 \leftarrow \pi_3$ átmenet 6,5 eV alatt található, s az átmeneti energia értékének egyezésén túl a nagy oszcillátorerősség okán is a tiofén 53270 cm^{-1} -nél található igen intenzív sávrendszeréhez rendelhető. (Ez az átmenet is keveredik a CI során a $\pi_4 \leftarrow \pi_2$ átmenettel, itt azon-

1. táblázat.

A tiofén és néhány származéka számított és mért vegyértékelektron-átmenetei.

(Az első sorban a számított, a másodikban a mért értékek találhatóak)

Szubsztituens	$\pi_4^* \leftarrow \pi_3$		$\pi_4^* \leftarrow \pi_2$		$\pi_4^* \leftarrow \sigma_n$		$\pi_5^* \leftarrow \pi_3$	
	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f
H	4,92 5,16	0,2 0,18	5,48 5,58 (MCD)	0,04	6,92	0,01	7,02 6,54	0,6
2-Cl	4,84 5,08	0,24 0,19	5,47	0,04	6,83	0,06	6,94	0,6
3-Cl	4,77 4,92	0,17 0,11	5,33 5,58	0,05 0,10	5,45	0,0	26,80	0,67
2,5-Cl	4,77 5,01	0,25 0,25	5,46 5,25	0,03 0,24	6,73	0,0	6,95	0,70
3,4-Cl	4,90 4,81	0,18 0,10	5,14	0,08	6,26	0,002	6,96	0,80
2,3,5-Cl	4,64 4,89	0,221 0,12	5,30 5,21	0,04 0,14	6,34	0,0	6,66	0,72
2,3,4,5-Cl	4,57 4,71	0,21 0,21	5,09 5,02	0,06	6,23	0,0	6,50	0,32
2-TMS	5,13 5,32	0,37 0,17	5,68	0,04			6,99	0,68
2,5-TMS	5,00 5,17	0,45 0,30	5,67	0,07			6,97	0,72
2-tBu	4,74 5,38	0,22 0,14	5,57	0,01	7,02	0,01	6,89	0,64
3-TMS	5,12 5,08	0,21 0,11	5,54	0,09	6,03	0,0	6,82	0,76
2-Me	4,99 5,29	0,22	5,50	0,02	6,97	0,01	6,92	0,62
3-Me	4,87	0,18	5,41	0,05	6,89	0,01	6,92	0,62
2,5-Me	4,67	0,23	3,51	0,01	7,02	0,01	6,82	0,63
3,4-Me	4,86	0,17	5,29	0,06	6,90	0,01	6,88	0,66

ban a $\pi_5^* \leftarrow \pi_3$ lineárkoefficiense a 0,82–0,88 közötti érték, s a $\pi_4^* \leftarrow \pi_2$ átmenet lineárkoefficiense 0,4 körüli.)

A számítások szerint a $\pi_5^* \leftarrow \pi_3$ átmenet közelében igen kis intenzitással egy $\pi_4^* \leftarrow n$ átmenettel egybeeső 50 000 cm^{-1} alatt jelenik meg, s a spektrumban nem észlelhető.

A fenti feltételezéseket támasztja alá az oldószerhatás vizsgálata is. A vizsgált származékok esetén egyik sávrendszer sem mutat érdemleges oldószerhatást (az eltolódás néhány száz cm^{-1}), ami arra utal, hogy az alap és gerjesztett állapot polaritása közel azonos, ami jól egyezik Buemi és munkatársai [21] a tiofén $\pi_4 \leftarrow \pi_3$ és $\pi_4 \leftarrow \pi_2$ átmeneteire vonatkozó számítási eredményeivel. Mindezek alapján tehát levonható a következtetés, hogy a vizsgált helyettesítő csoportok hatására nem jelenik meg új elektronátmenet az UV spektrumban.

2. A szubsztituensek hatására az egyes átmenetek sorrendje nem cserélődik fel. A számítások szerint bármilyen minőségű, helyzetű és számú szubsztituens is van a gyűrűn, a legelső átmenet a $\pi_4 \leftarrow \pi_3$, a második a $\pi_4 \leftarrow \pi_2$. Ez jól egyezik az MCD spektrum adataival [2], amely szerint a szubsztituált tiofénszármazékok MCD spektrumában az első sáv minden szubsztituensre pozitív, míg a második mindig negatív. Hasonlóan egyezik számítási eredményünk a 2,5-Me- [18] és a 2,5-Br- [8] -tiofén feszített poliétilén filmben felvett polarizált spektrumából levonható következtetésekkel: az első sáv mindkét származék esetén x polaritású ($\pi_4 \leftarrow \pi_3$), a második z polaritású ($\pi_4 \leftarrow \pi_2$). A tiofén esetén korábban bizonyítottuk, hogy az első sávrendszer $B_2 \leftarrow A_1$ szimmetriájú, ami szintén jól egyezik a CNDO/S számítással.

3. A számított és a mért értékek jó egyezése arra utal, hogy a CNDO/S számítás az alampolekula sávjainak sorrendjét és a szubsztituenshatásokat egyaránt jól írja le.

ÖSSZEFOGLALÁS

15 szubsztituált tiofénszármazék közeli UV spektrumát vizsgáltuk. Az elektronátmeneteket a CNDO/S módszerrel értelmeztük. A spektrumok két vegyértékelektron-átmenetet tartalmaznak, melyek közül az első $B_2 \leftarrow A_1$ ($\pi_4^* \leftarrow \pi_2$) típusú, a második $A_1 \leftarrow A_1$ ($\pi_4^* \leftarrow \pi_3$) típusú. A számítások jól tükrözik a szubsztituens hatásokat is.

SUMMARY

The near UV electronic spectra of 15 substituted thiophenes has been investigated and interpreted by the CNDO/S quantum-chemical method. The first valence electron transition is of $B_2 \leftarrow A_1$ ($\pi_4^* \leftarrow \pi_2$) type and the

second is of $A_1 \leftarrow A_1 (\pi_4^* \leftarrow \pi_2)$ type. The calculations reflect the substituent effects well.

I R O D A L O M

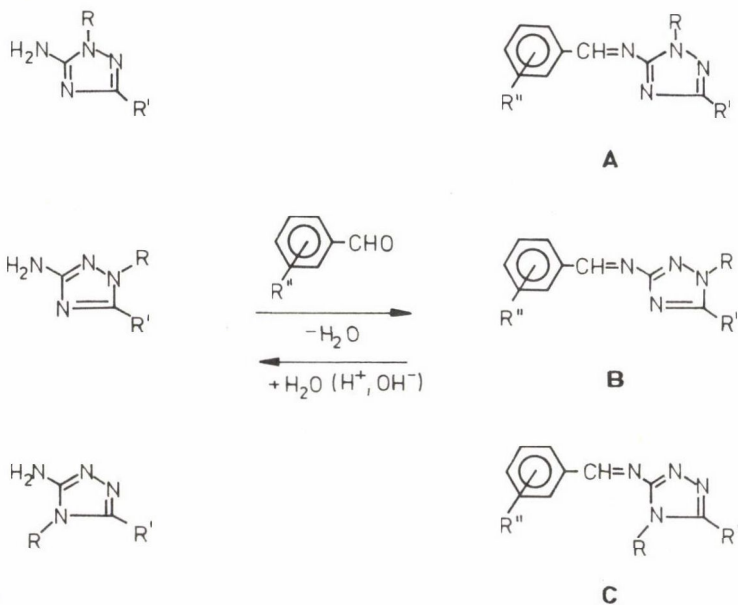
1. S. Gronowitz: *Adv. Het. Chem.* 1, 1 (1963).
2. O. Meth Cohn: Thiophenes. *Comprehensive Organic Chemistry Vol. 4.* 792. Pergamon, Oxford, New York, Toronto, Sidney, Paris, Frankfurt 1979.
3. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry. The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds. Vol. 4.* Ed.: A. R. Katritzky, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1984.
4. G. Di Lonardo, G. Galloni, A. Trombetti, C. Zauli: *J. Chem. Soc. Faraday II* (1972) 2009.
5. G. L. Bendazzoli, F. Bertinelli, P. Palmieri, A. Brillante, C. Taliani: *J. Chem. Phys.* 69, 5077 (1978).
6. Gy. Varsányi, L. Nyulászi, T. Veszprémi, T. Narisawa: *J. Chem. Soc. Perkin II* (1982) 761.
7. R. Håkansson, B. Norden, E. W. Thulstrup: *Chem. Phys. Lett.* 50, 305 (1977).
8. B. Norden, R. Håkansson, P. B. Pedersen, E. W. Thulstrup: *Chem. Phys.* 33, 355 (1978).
9. H. H. Jaffe, M. Orchin: *Theory and Application of UV Spectroscopy.* John Wiley and Sons Inc., New York, London, 1962.
10. G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules.* D. Van Nostrand Inc., Princeton, Toronto, New York, London, 1966.
11. M. B. Robin: *Higher Excited States of Polyatomic Molecules Vol. II.,* Academic Press, New York, San Francisco, London, 1975.
12. W. M. Flicker, O. A. Mosher, A. Kuppermann: *J. Chem. Phys.* 64, 1315 (1976).
13. E. H. Van Veen: *Chem. Phys. Lett.* 41, 535 (1976).
14. T. Veszprémi, L. Nyulászi: *Acta Chim. Hung.* 113, 97 (1983).
15. J. Sice: *J. Phys. Chem.* 64, 1172 (1960).
16. R. Adriano, G. Pappalardo: *Spectrochim. Acta* 12, 350 (1958).
17. F. S. Boig, G. W. Costa, I. Oswar: *J. Org. Chem.* 18, 775 (1953).
18. B. Norden: *Chem. Scripta*, 7, 226 (1975).
19. T. Veszprémi: *Acta Chim. Hung.* 112, 307 (1983).
20. *Interatomic Distances*, The Chemical Society, Burlington House, W. 1. London, 1965.
21. G. Buemi, F. Zuccarello, G. Romeo: *J. Mol. Struct.* 94, 115 (1983).

5-AMINO-1,2,4-TRIAZOLOKBÓL ELŐÁLLÍTOTT SCHIFF-BÁZISOK
BOMLÁSÁNAK VIZSGÁLATA UV SPEKTROSZKÓPIÁVAL

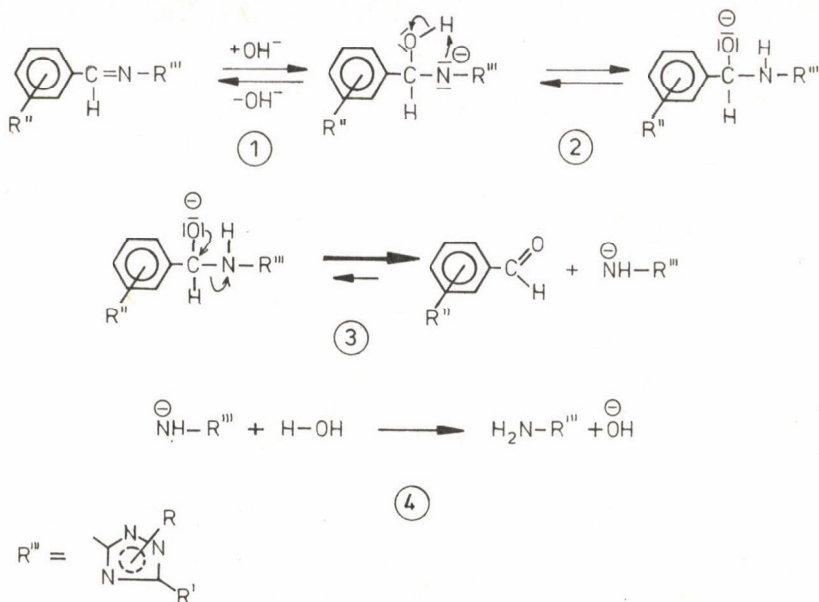
CSOKÁNNÉ HOLLÓS ANDREA, REITER JÓZSEF

(EGIS Gyógyszergyár, 1475 Budapest, Pf. 100.)

Az 5-amino-1,2,4-triazolok vizsgálata során korábban különböző A, B, illetve C típusú Schiff-bázisokat állítottunk elő [1, 2] (1. ábra). Miután ezeket a biológiai vizsgálatok során oldatban kívántuk alkalmazni, s közismert, hogy a Schiff-bázisok hidrolitikusan könnyen a kiindulási aminra és aldehidre bomlanak, szükségesnek találtuk megvizsgálni, hogy elegendően stabil oldatot képeznek-e? A vegyületek vízben nem vagy csak alig oldódnak,



1. ábra. A, B és C típusú Schiff-bázisok szintézise

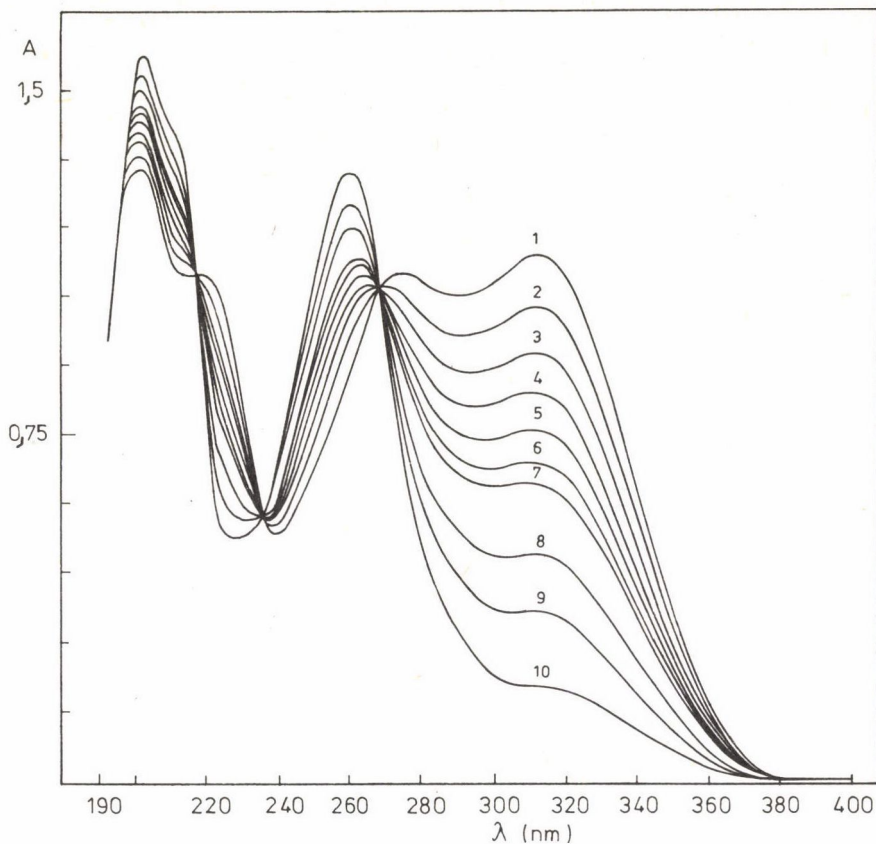


2. ábra. A Schiff-bázisok lúgos bomlásának mechanizmusa

ezért stabilitásukat kis koncentrációjú savak, ill. lúgok jelenlétében tanulmányoztuk. Kíváncsiak voltunk arra, hogy változik-e a vegyületek stabilitása az A, B és C szerkezet, illetve az R, R' és R'' szubsztituens függvényében.

Vizsgált vegyületeinket 10% etanolban oldottuk, majd 90% 0,01 M, ill. 0,001 M sav vagy lúg hozzáadása után — az összeöntés pillanatától számítva — adott időközönként felvettük az UV spektrumot. Megállapítottuk, hogy a Schiff-bázisok bomlása 10% etanolos és 90% század, sőt még ezred mólós sósavas oldatban is pillanatszerűen végbemegy; így savas oldat a biológiai vizsgálatokhoz nem alkalmas. A bomlást 10% etanol és 90% század vagy ezred mólós nátrium-hidroxidban vizsgálva, a reakció a lúgkoncentrációtól függően változó sebességgel ment végbe, de a savkatalizáltnál lényegesen lassabban. Ezért a továbbiakban a bomlás kinetikáját lúgos közegben tanulmányoztuk.

A reakció az alábbi mechanizmus szerint értelmezhető (2. ábra). Az első lépés az OH⁻ anion gyors nukleofil támadása, második lépés a keletkező intermedier gyors egyensúlyi tautomer átalakulása, majd ezt követi a folyamat sebességmeghatározó lépése: a Schiff-bázis C-N kötésének hasadása. A reakciósor záró lépése az amin anion ugyancsak gyors reakciója a vízzel mint közzeggel, s ez az iniciáló OH⁻ anion regenerálódását eredményezi.



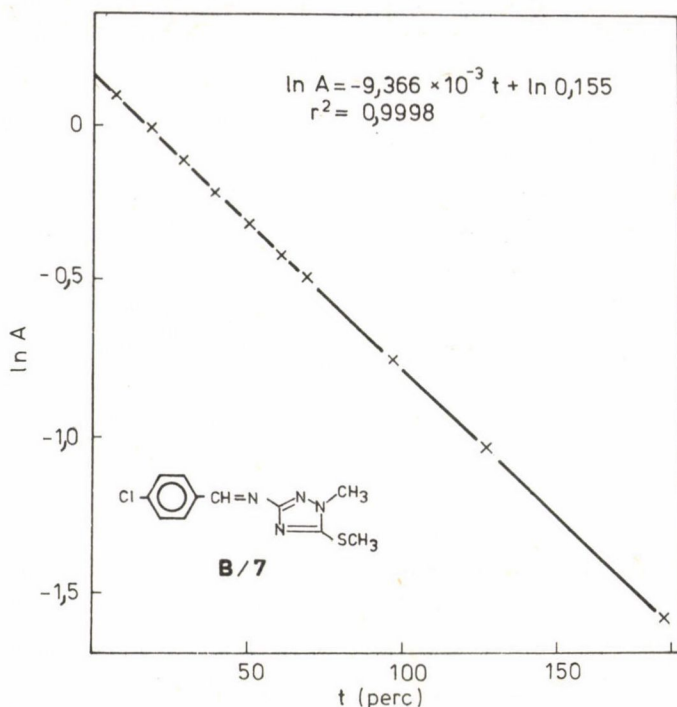
3. ábra. A $\frac{B}{7}$ Schiff-bázis bomlása az idő függvényében, 0,001 M NaOH-ban. (1: 6,5'; 2: 17,75'; 3: 28,5'; 4: 39'; 5: 49,5'; 6: 60'; 7: 67'; 8: 90'; 9: 120'; 10: 180' az összeöntés pillanatától számítva)

Fentieket figyelembe véve a bomlás elsőrendű reakcióként értelmezhető, következésképpen az alábbi egyenlettel írható le:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k \cdot a, \quad (1)$$

ahol v a bomló anyag koncentrációsebessége; $[A]$ a bomló anyag koncentrációja; t az idő; k a reakciósebességi állandó.

Ha tehát találunk az UV spektrumban egy szelektív abszorpciós helyet, ahol csak az átalakuló molekulafajta abszorbeál, a reakció követése igen egyszerű; ennél a jellemző λ értéknél mérjük az abszorbancia időbeli változását, miután a koncentrációváltozás közvetlenül arányos az abszorbancia vál-



4. ábra. A B/7 Schiff-bázis 0,001 M NaOH-ban mért abszorbancaértékeinek logaritmusá az idő függvényében és a pontokra illesztett egyenes

tozásával. Az időszámítás kezdetének bizonytalansága miatt azonban célszerű a fenti egyenletet logaritmált alakban felírni:

$$\ln A = -kt + \ln A_0, \quad (2)$$

ahol A a bomló anyag adott λ -hoz tartozó abszorbanca-értéke. Ez esetben a reakciósebességi állandót a fenti (2) egyenlet iránytangenseként kapjuk.

Esetünkben a szelektív abszorpciós hely a Schiff-bázisok 300 m fölött jelentkező $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenete. Az elsőrendűség bizonyítékának tekinthető, hogy a felvett pontok valóban egyenesre esnek, és a determinációs együttható (r^2) értéke minden esetben 0,98–0,99 körül mozog.

Az előbbieket jól szemlélteti a B/7 vegyület (ld. táblázat) 10% etanol + + 90% 0,001 M nátrium-hidroxidban, az idő függvényében felvett görbesorozata (3. ábra); valamint a mérési pontokra illesztett egyenes (4. ábra).

Mivel, mint mondtuk, a reakció sebességmeghatározó lépése a C-N kötés felnyílása, s ezt az oxigénatom szabad elektronpárjának szénatom felé tör-

ténő eltolódása teszi lehetővé, nagyobb reakciósebesség akkor várható, ha a szénatom pozitívabb, vagy ha az R''' csoport valamilyen módon elősegíti a C-N kötőelektronpár nitrogénre való eltolódását.

A szénatom pozitív jellegének mértékét a molekula benzaldehid részén lévő R'' szubsztituens határozza meg. Elsőként tehát az R'' szubsztituens hatását tanulmányoztuk (1. táblázat). Összehasonlítva az aromás gyűrű p-helyzetében hidrogénatomot tartalmazó $\underline{B}/\underline{1}$ -et a para helyzetben Cl atomot tartalmazó (-I és gyenge +M effektussal rendelkező) $\underline{B}/\underline{2}$ -vel a szénatom pozitívabbá válásával párhuzamosan a nagyobb reakciósebesség könnyen magyarázható. Ha a klórt egy még erősebben elektronvonzó, -I és -M effektusú nitrocsoporra cseréljük ($\underline{B}/\underline{3}$ és $\underline{B}/\underline{4}$), további reakciósebesség-növekedés várható. Ezzel szemben az ugyancsak -I, de jelentősebb +M effektusú 4-es OH csoport a szénatom parciális pozitív töltését csökkenti, ily módon csökkentve a reakciósebességet ($\underline{B}/\underline{5}$). Ennek megfelelően, a 3',4'-metilén-dioxi-benzil-csoport esetében a két oxigén erős +M effektusa lép előtérbe, s így a reakciósebesség további nagyságrendi csökkenését észleljük ($\underline{B}/\underline{6}$).

Fenti vegyületek \underline{k} értékeinek összehasonlításából az is következik, hogy a reakciósebesség alig vagy egyáltalán nem függ az R' szubsztituens jellegétől (vö. a $\underline{B}/\underline{3}$ és $\underline{B}/\underline{4}$ nitrovegyületek \underline{k} értékeit). Ugyanezt tapasztaltuk a későbbiek folyamán valamennyi más, így pl. a metiltio, ill. morfolino szubsztituensek esetén is.

Eddig tehát az R'' és az R' szubsztituens hatását vizsgáltuk. Továbbiakban nézzük meg, miként befolyásolja a reakciósebességet a triazolgyűrű R szubsztituensének helye. Mint mondtuk, akkor is nagyobb reakciósebesség várható, ha a lassú lépésben a C-N kötés elektronpárjának nitrogénre való eltolódását segítjük. Ez a folytonosan konjugált \underline{A} és \underline{C} rendszereknél várható, ahol a triazolgyűrű nitrogénatomján lévő R csoport elektronszívó vagy -küldő hatása jobban érvényesül. Összehasonlítva három azonosan szubsztituált származék ($\underline{A}/\underline{1}$, $\underline{B}/\underline{8}$, $\underline{C}/\underline{1}$) esetén mért reakciósebességeket (ld. táblázat), világosan kitűnik, hogy a várakozásnak megfelelően azonos, ezred mólós lúgkoncentráció mellett a \underline{B} szerkezetű keresztkonjugált vegyület nagyságrenddel lassabban bomlik. Az \underline{A} és \underline{C} folytonosan konjugált Schiff-bázisok esetében a folyamat olyan gyors, hogy század mólós lúgban a kinetika nem is követhető. Ugyanez a tendencia érvényesül az $\underline{A}/\underline{3}$ - $\underline{B}/\underline{10}$ és az $\underline{A}/\underline{2}$ - $\underline{B}/\underline{9}$, azonos R, R' és R'' szubsztituenseket tartalmazó vegyületpárok esetében is. Ez a tény lehetőséget ad arra, hogy a \underline{B} típusú Schiff-bázisokat — lényegesen kisebb bomlásebességük alapján — az UV spektroszkópia módszerével is megkülönböztessük az \underline{A} és \underline{C} szerkezetű izomerektől.

1. táblázat

A, B és C típusú Schiff-bázisok k reakciósebességi állandói 10% etanol és 90% 0,01 M és 0,001 M nátriumhidroxidos oldatban

Vegyület	R	R'	R''	k_1	k_2
				[1/perc] 0,01 M NaOH	[1/perc] 0,001 M NaOH
<u>A/1</u>	Benzil	metiltio	H	∞	$2,691 \times 10^{-2}$
<u>A/2</u>	Benzil	morfolino	4-klór	∞	$4,377 \times 10^{-2}$
<u>A/3</u>	3',4'-metilén-dioxi-benzil	metiltio	H	∞	$2,963 \times 10^{-2}$
<u>A/4</u>	2-(2,6-diklór-fenoxi)-etil	metiltio	4-klór	∞	$7,402 \times 10^{-3}$
<u>A/5</u>	Fenil	metiltio	4-klór	∞	$1,163 \times 10^{-1}$
<u>A/6</u>	Fenil	metiltio	3,4,5-tri-metoxi	∞	∞
<u>B/1</u>	H	morfolino	H	$3,125 \times 10^{-3}$	
<u>B/2</u>	H	2-(2,6-diklór-fenoxi)-etil-amino	4-klór	$9,900 \times 10^{-3}$	
<u>B/3</u>	H	dimetil-amino	4-nitro	$1,447 \times 10^{-2}$	
<u>B/4</u>	H	benzil-amino	4-nitro	$2,399 \times 10^{-2}$	
<u>B/5</u>	H	benzil-amino	4-hidroxi	$2,075 \times 10^{-3}$	
<u>B/6</u>	H	metiltio	3,4-metilén-dioxi	$6,995 \times 10^{-4}$	
<u>B/7</u>	Metil	metiltio	4-klór	$1,605 \times 10^{-1}$	$9,366 \times 10^{-3}$
<u>B/8</u>	Benzil	metiltio	H	$7,816 \times 10^{-2}$	$3,094 \times 10^{-3}$
<u>B/9</u>	Benzil	morfolino	4-klór	$8,245 \times 10^{-2}$	
<u>B/10</u>	3',4'-metilén-dioxi-benzil	metiltio	H	$7,460 \times 10^{-2}$	
<u>C/1</u>	Benzil	metiltio	H	∞	$6,661 \times 10^{-2}$
<u>C/2</u>	Benzil	metiltio	4-klór	∞	$9,375 \times 10^{-2}$

Miután már korábban megállapítottuk, hogy a reakciósebesség a triazolgyűrű két szubsztituense közül az R' jellegétől gyakorlatilag nem függ, vizsgáljuk meg, miként befolyásolja k értékét az R csoport jellege. E célból hasonlítsuk össze az alkil, aralkil és aril csoportokat tartalmazó, $\underline{A}/\underline{2}$, $\underline{A}/\underline{4}$ és $\underline{A}/\underline{5}$ vegyületeket. Látható, hogy a folytonos konjugációs lánc végén lévő R csoport erősebb -I effektusa gyorsítja a bomlást.

Összefoglalásul tehát elmondható, hogy nagyobb reakciósebesség a C=N kötés szénatomjának pozitívabb karaktere, folytonos konjugáció, és az R szubsztituens erősebb -I effektusa esetén várható. Mindezekkel összhangban az $\underline{A}/\underline{6}$ Schiff-bázis esetében — ahol mindhárom említett effektus egyszerre érvényesül — a bomlás olyan gyors, hogy a folyamat még ezred másodperc alatt sem követhető.

A sebességi állandók összehasonlításának mintegy másodlagos eredményeként dönteni tudunk az \underline{A} , \underline{B} és \underline{C} (R=H) tautomer szerkezetek között is. Miután a helyettesítetlen származékok reakciósebességi állandói jó közelítéssel megegyeztek a \underline{B} vegyületek k értékeivel, megállapítható, hogy ezek domináns tautomer formája \underline{B} ; összhangban a korábbi, egyéb spektroszkópai adatokkal [3].

Kísérleti rész

A felvételeket Perkin-Elmer UV-VIS 555 típusú spektrofotométeren készítettük.

A kinetikai méréseket az alábbi módon végeztük: Minden vegyület esetében három, kb. 0,5 mg, hat tizedesjegy pontossággal bemért minta közül az egyiket 50,0 ml etanolban, a másikat 50,0 ml 0,1 M nátrium-hidroxidban oldottuk és felvettük ezek UV spektrumát. E spektrumok képviselték a két végállapotot. A harmadik mintát egy 50,0 ml-es mérőlombikba helyeztük, 5,0 ml etanolban feloldottuk, majd a megfelelő sav-, ill. lúgoldattal jelig töltöttük és összeráztuk. Az összerázás pillanatát tekintettük a reakció kezdetének, majd adott időközönként regisztráltuk az UV spektrumot.

ÖSSZEFOGLALÁS

\underline{A} , \underline{B} és \underline{C} típusú, izomer Schiff-bázisok hidrolízis-bomlássebességét határoztuk meg UV spektroszkópai módszerrel savas, ill. lúgos közegben. Összefüggést találtunk a k reakciósebességi állandó és a vegyületek szerkezete között. Megállapítottuk, hogy legnagyobb reakciósebesség a C=N kötés szén-

tomjának pozitívabb karaktere, folytonos konjugáció, és a triazolgyűrű 1-es nitrogénatomján lévő szubsztituens erősebb -I effektusa esetén várható.

SUMMARY

Rate of hydrolytic decomposition of isomeric of A, B and C type Schiff-bases has been determined by UV spectroscopic method in acidic and alkaline media, respectively. A relationship has been found between the rate constant k and the structure of the compounds studied. The rate constant increases with positive character of the carbon atom of the C=N group, with the extension of the conjugation and the -I effect of the substituent attached to the N-1 atom of the triazole ring.

IRODALOM

1. Reiter, J., Somorai, T., Jerkovich, Gy., Dvortsák, P.: J. Heterocyclic Chem., 19, 1157 (1982).
2. Reiter, J., Somorai, T., Dvortsák, P., Bujtás, Gy.: J. Heterocyclic Chem., 22, 385 (1985).
3. Reiter, J., Pongó, L., Dvortsák, P.: Heterocycles, 21 (2), 581 (1984).

INFRAVÖRÖS LÉZER-STARK SPEKTROSKÓPIA

NEMES LÁSZLÓ

(MTA Szervetlen kémiai Kutató Laboratórium, Budapest)

Napjainkban reneszánszát éli a molekulaszpektroszkópia, ez a lézerek felhasználásának köszönhető. A hagyományos spektroszkópia a lineáris foton-molekula kölcsönhatások tudománya. A lézerek, e nagy intenzitású, nagy teljesítményű fényforrások nem-lineáris, két- vagy többfotonos jelenségek megfigyelését is lehetővé teszik. További fontos fejlemény a spektrális felbontás rendkívüli növekedése. A lézerek segítségével ma már az optikai spektroszkópiában is elérhető, sőt meghaladható a mikrohullámú spektroszkópiában megszokott felbontási szint.

Ebben a beszámolóban röviden ismertetem a rezgésileg gerjesztett molekulák Stark-effektusainak mérését gázfázisban. Ezt az ún. "telítési spektroszkópiában" elérhető, szokatlanul nagy spektrális felbontásnak köszönhetjük. Így kísérletileg meghatározhatók az elektromos dipólusmomentum-operátor várható értékeinek megváltozásai a rezgési gerjesztés során. A mikrohullámú spektroszkópiából kapott, rezgési alapállapotú dipólusmomentum adatokkal kombinálva kiszámítható a rezgésileg gerjesztett állapotok dipólusmomentuma, és több más, fontos molekuláris állandó.

A telítési spektroszkópiáról röviden

Kisnyomású gázokban egy spektroszkópiái átmenet vonalszélességét alapvetően a Doppler-effektus határozza meg. Az elérhető minimális vonalszélességet az átmenet nivóinak élettartama, tehát a természetes vonalszélesség korlátozza.* A telítési spektroszkópia módszereivel ez a határ elérhető, azaz a Doppler-szélesedés kiküszöbölhető.

*Speciális módszerekkel ennél nagyobb felbontás is megvalósítható, ez az ún. természetes vonalszélességen belüli spektroszkópia.

A Doppler-szélesedett vonal félszélessége:

$$\delta\omega_D = \frac{2\omega_0}{c} (2RT \ln 2/M)^{1/2} = 7,16 \cdot 10^{-13} \omega_0 (T/M)^{1/2} \text{ [MHz]}, \quad (1)$$

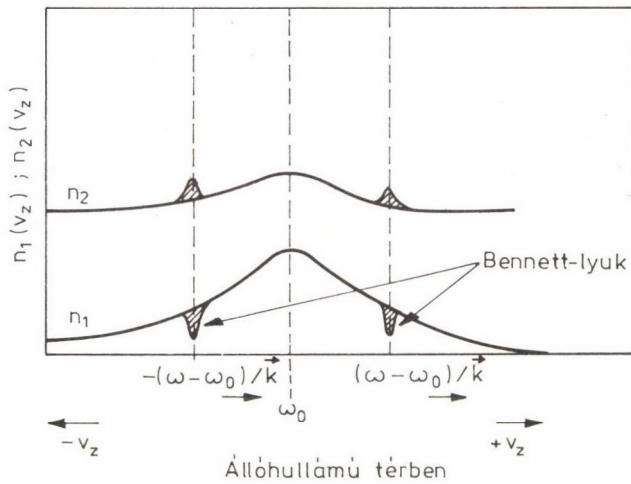
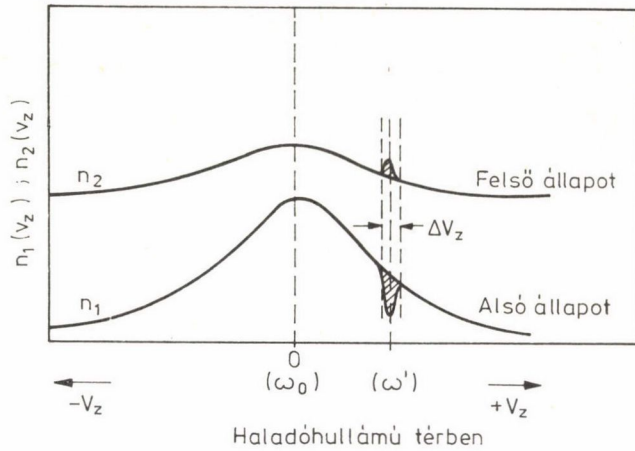
ahol ω_0 az átmenet nyugalmi rezonanciafrekvenciája [s^{-1}] egységben, M a molekulasúly g/mól-ban, míg T a hőmérséklet K-ben. A középső infravörös tartományban, tehát 10 μm környezetében a tipikus Doppler-félszélesség kis atomszámú molekulákra: 50–100 MHz.

A Doppler-szélesedés kiküszöbölésére a molekulafizikában már régóta alkalmazzák a molekulasugár technikát. Ha a részecske (atom v. molekula) nyaláiban előálló foton abszorpciót vagy emissziót a nyaláb tengelyére merőlegesen figyeljük meg, az így felvett spektrumvonalak szélességét a Doppler-effektus nem befolyásolja. A telítési spektroszkópiában a Doppler-szélesedés kiküszöbölhető anélkül, hogy a részecskenyalábot mesterségesen létre kellene hozni. Ezt a jelenséget elsőként Bennett [1] vizsgálta és kimutatta, hogy a részecskék maxwelli sebességeloszlásában a monokromatikus sugárzás "lyukat" hoz létre. Ennek oka az, hogy a Doppler-effektussal módosult frekvenciájú (meghatározott irányban és sebességgel mozgó) molekulák fotonabszorpció vagy emisszió révén a megfelelő (alap v. gerjesztett) állapotú sebességeloszlásból kiesnek. Haladó síkhullámú sugárzási térben, amelynek hullámvektora \vec{k} , az azzal egy irányban \vec{v} sebességvektorral mozgó molekulák abszorpció v. emissziós frekvenciája (tehát a Bennett-lyuk frekvenciája):

$$\omega' = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v} = \omega_0 \left\{ 1 + \frac{v_z}{c} \right\}, \quad (2)$$

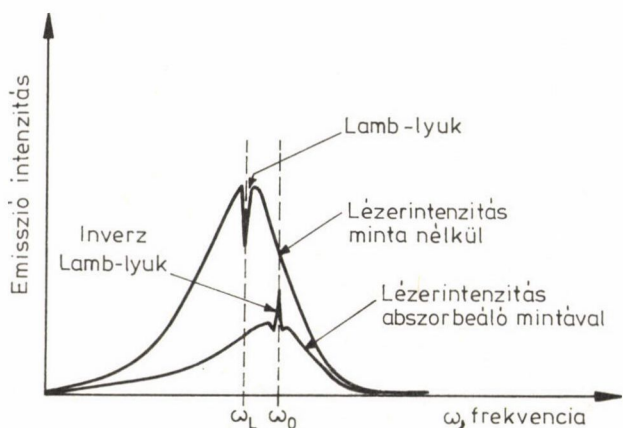
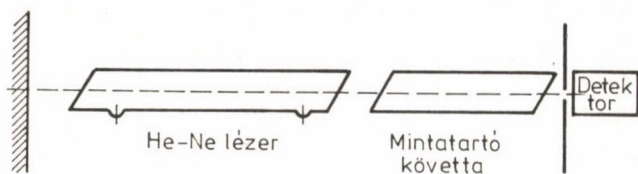
ahol v_z a hullámvektor irányításába eső sebességkomponens. Ha a haladóhullámot egy tükörrel visszafordítjuk önmagába, és így állóhullámot hozunk létre, akkor két Bennett-lyuk képződik, az azonos abszolút sebességgel ko-, és antipropagáló molekulacsoportokra. A Bennett-lyukak kialakulását az 1. ábra szemlélteti.

Ha a kisnyomású gáz aktív lézereközeg, akkor a lézerezonátorban létrejövő állóhullámú térben Bennett-lyukak alakulnak ki, és pedig a felső állapotban (amelyről a stimulált emisszió indul). Ha a lézereüreg a lézeremissziós frekvencián át hangoljuk, akkor a ω_0 frekvenciára szimmetrikus lyukak a rezonanciaponton (ω_0) egyetlen lyukká olvadnak össze. Ezen a frekvencián az állóhullámú térben a fotonemisszió csökken, a lézer teljesítményének pedig éles minimuma van. Ezt először McFarlane és munkatársai figyelték meg egy He-Ne gázlézer működésében [2]. A jelenséget később a lézer



1. ábra. Bennett-lyuk képződési mechanizmusok a molekuláris maxwelli sebességeloszlásban.
 n = populációszám, Δv_z = Bennett-lyuk szélessége

rezonátoron effektíve kívül elhelyezett gázmintában is előállították, amikor is a lézerfrekvenciának a gázminta abszorpciós sávján átmenő hangolásával éles abszorpciós minimum mutatkozik a Doppler-szélesedett vonalprofilban, ezért a "Lamb-dip", "Lamb-lyuk" elnevezés honosodott meg. Ha a lézer és a rajta kívül elhelyezkedő gázküvetta egyetlen optikai rezonátort alkot (ld. 2. ábra), akkor a vizsgált molekula abszorpciós nyugalmi frekvenciáján, az optikailag csatolt lézer/minta üregeken belül teljesítmény maximum, "inverz Lamb-lyuk" jön létre [3]. Mivel a Lamb-lyuk úgy keletkezik, hogy az ω_0 frek-



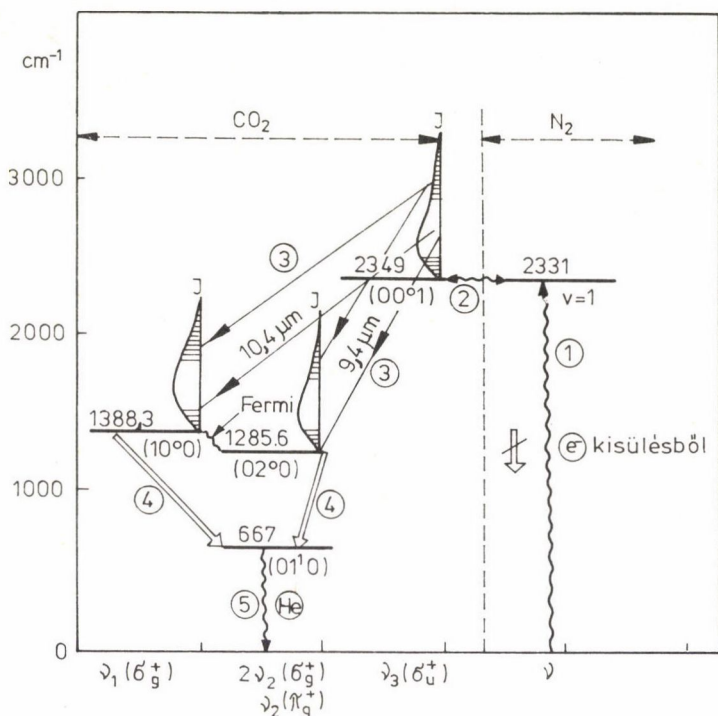
2. ábra. Inverz Lamb-lyuk képződés csatolt lézerekvetta rezonátorban.
 ω_1 = lézertmenet rezonancia-frekvenciája, ω_0 = abszorbeáló minta molekuláris abszorpciója

venciájú, a lézernyalábra gyakorlatilag merőlegesen mozgó molekulacsoport két fotonnal hat kölcsön, szélessége nem egyszerűen a Bennett-lyuk szélessége, hanem megközelítheti a természetes vonalszélességet is. A Lamb-lyuk-technika révén a termodinamikailag statisztikusan viselkedő gázban "molekulanyalábot" hozunk létre [4].

Ha a külső elektromos térbe helyezett molekulák nívóinak Stark-komponensei a Doppler-profilon belül található (az infravörös átmenetekben szereplő nívók nagy forgási kvantumszámúak, ill. az infravörös átmenetek Doppler-szélessége miatt), akkor az egyedi komponensek feltárására a telítési spektroszkópiát vehetjük igénybe — ez a lézer-Stark spektroszkópia "alapfogása".

Stark-effektus és infravörös lézerspektroszkópia

Többatomos molekulák rezgési-forgási szintjeit az alapállapotból infravörös fotonokkal gerjeszthetjük. A telítési spektroszkópiában erre a célra



3. ábra. A CO_2 gázlézer ($\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{He}$) energiasémája és működési vázlat

infravörös hullámhosszúságú gázlézereket (pl. CO_2 , CO vagy N_2O stb. aktív közeggel) szokás alkalmazni. E lézerközegekből az aktív molekula termrendszerének megfelelő frekvenciájú koherens sugárzás kapható. Noha a többatomos molekulák rezgési-forgási spektruma nagyon vonalgazdag, a lézersugárzás rendkívül kicsiny sávszélessége, igen nagy monokromatikussága miatt, a lézervonal és a molekuláris abszorpciós vonal véletlen koincidenciájának valószínűsége kicsiny.

Ezt könnyen beláthatjuk a szén-dioxid-gázlézer rövid ismertetéséből. Működési sémáját a 3. ábra tünteti fel. Az ábrán bekarikázott számok az öt legfontosabb részfolyamatot jelölik:

1. az N_2 molekula elektronütközéssel való gerjesztése a $v = 1$ rezgési nívóra,
2. a CO_2 (00^0_1) rezgési szintjének gerjesztése a $v = 1$ állapotú N_2 molekulákkal történő ütközésben,
3. a tulajdonképpeni lézeremisszió a (00^0_1)—(10^0_0) és a (00^0_1)—(02^0_0) rezgési-forgási átmenetekben,

4. az egymással Fermi-rezonanciában levő (10^00) és (02^00) nívók sugárzásos relaxációja a közös (01^10) nívóra, és

5. a (01^10) nívó He atomokkal való ütközéses legerjesztése a nullpont-rezgési nívóra.

Mivel a (00^01) szint élettartama jóval hosszabb, mint az (10^00) és (02^00) nívóké, jelentős a populációinverzió; a CO_2 lézer igen jó hatásfokkal (kb. 20%) működik. A lézersugárzás két $\sigma_u^+ - \sigma_g^+$ átmenetben, P és R ágakban jön létre, a $(00^01) - (10^00)$ átmenet 962 cm^{-1} , a $(00^01) - (02^00)$ átmenet pedig 1064 cm^{-1} centrummal. A 3. ábrán sematikusán jelöltük a forgási nívók Boltzmann-populációját, a CO_2 lézer előszeretettel működik a P(20) és P(22) vonalakban, 942 és 944 cm^{-1} , ill. $1045-1047 \text{ cm}^{-1}$ körül, azonban összesen mintegy 120 vonalfrekvencián. A vonalak köze általában $1,6 \text{ cm}^{-1}$ körül van (kb. 48 GHz). Mivel a CO_2 lézer vonalszélessége nagyon kicsiny (frekvenciastabilizált esetben 1–100 kHz között van), a lézersugárzás spektruma nagy közökkel elválasztott, rendkívül éles emissziós csúcsokból áll (az átlagos vonalközben legalább félmillió vonal férne el a lézeremisszióból!) [5].

Tekintve, hogy az infravörös gázlézerek hangolhatósága kicsiny (pl. az igen jó hangolhatóságúnak ítélt, hullámvezetős konstrukciójú CO_2 lézer esetében a hangolhatóság határa a rezonátor szabad spektrális tartománya: ~ 500 MHz, azaz kb. $0,016 \text{ cm}^{-1}$), a szokásos módszer az "infravörös spektrum" felvételére a molekula rezgési-forgási nívóinak Stark-hangolása [6]. Az így előálló infravörös spektrum természetesen nem a szokványos színekép (pl. amit egy Fourier-transzformációs spektrométerrel kapunk), mivel a külső tér a molekuláris nívókat módosítja.* A lézer-Stark spektrum vízszintes tengelyén általában a Stark térerősséget tüntetik fel $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ egységben mérve.

A többatomos molekulák nívóinak Stark-effektusát leíró elmélet lényegében nem különbözik az egyszerűbb rendszerekre (atom, kétatomos molekula) vonatkozó elmélettől [7., 76., 77. és 78. paragrafus]. A Stark-effektus kiszámítására szolgáló perturbációs formulák a mikrohullámú spektroszkópia fontos eszközei [8]. A lézer-Stark módszerben alkalmazott nagy elektromos térerősségeknél (tipikusan 10 kV cm^{-1}) ezek a formulák általában nem használhatók. A lézer-Stark spektroszkópia céljára a megfelelő módszer a molekula Stark-mátrixelemeket is tartalmazó Hamilton-mátrixának megszerkesztése, és a sajátértékprobléma numerikus megoldása [9].

*Nulla elektromos térerősségre extrapolálva megkapjuk a szokványos infravörös spektrumot.

A Stark-effektus megfigyelhetősége attól függ, hogy a molekula poláris-e, tehát, hogy van-e permanens elektromos dipólusmomentuma. A molekula polaritása azonban önmagában nem ad még tájékoztatást a Stark-effektus nagysága, rendősége felől. Az elsőrendű (lineáris), nagymérvű effektus észlelhetőségi feltétele az, hogy a dipólusmomentumnak legyen a zérustól különböző forgási átlaga. Ennek viszont az a kvantummechanikai feltétele, hogy legyenek szigorúan (vagy véletlenül) azonos energiájú (elfajult) rezgési-forgási nívói.

A szigorú elfajultságra vonatkozó csoportelméleti feltétel az alábbi [10]:

$$\Gamma(\hat{p}_i) \supset \{\Gamma^2\}, \quad (3)$$

ahol $\Gamma(\hat{p}_i)$ az elektromos dipólusmomentum valamelyik térkomponensének ($i = X, Y, Z$) irreducibilis ábrázolása a molekula szimmetriacsoportjában, $\{\Gamma^2\}$ pedig a vizsgált nívó ábrázolásával kapott antiszimmetrikus szorzat [7; 94. paragrafus]. A (3) összefüggést csak szigorúan elfajult nívók elégítik ki. A szimmetrikus pörgettyűkben szigorúan elfajult nívók vannak, így minden poláris szimmetrikus pörgettyűnek van lineáris Stark-effektusa. Aszimmetrikus pörgettyűkben a fenti feltétel szerint csak másodrendű Stark-effektus lehetséges, bizonyos effektív szintelfajulásoknál azonban elsőrendű Stark-effektus észlelhető.

Külső elektromos térben a forgási nívók M kvantumszám szerinti elfajultsága megszűnik, ezeknek a nívóknak a száma az előjeles M : az m kvantumszámmal haladva $2J + 1$ ($m: J, J-1, \dots, 0, \dots, -J$). A Stark-spektrum az alsó és felső állapot m multipliettjei közötti dipólus átmenetektől áll. Mind a szimmetrikus, mind az aszimmetrikus pörgettyűk esetében vannak olyan Stark mátrixelemek, amelyek J -ben vagy k -ban (k az előjeles K forgási kvantumszám) nem-lineárisak. Így a Stark-tér hatására eltérő J , ill. k kvantumszámú forgási nívók keverednek egymással. Ennek következtében, bár a forgási és rezgési kvantumszámokra vonatkozó szimmetria-kiválasztási szabályok a lézer-Stark spektrumban is megegyeznek az általános elektromos dipólusátmenetekéivel [11], a Stark-spektrumokban olyan átmenetek is megfigyelhetők, amelyek a közönséges infravörös vagy mikrohullámú spektrumokban szimmetria-tiltottak. (A molekuláris ro-vibronikus szimmetriák külső elektromos térben való megváltozását illetően ld. [12].)

Szimmetrikus pörgettyűkben a Stark-felhasadás m -szerinti, tehát $2J + 1$ komponensre vezet, a lineáris Stark-energia perturbációs képlete:

$$E_E^{(1)} = - \rho E_{km} / J(J + 1), \quad (4)$$

ahol E ($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$) a térerősség, k és m előjeles kvantumszámok (k : $-J, -J + 1, \dots + J$). A legnagyobb Stark-effektus akkor várható, ha J kicsiny, továbbá $|k| = K = J$, és $|m| = M = J$.

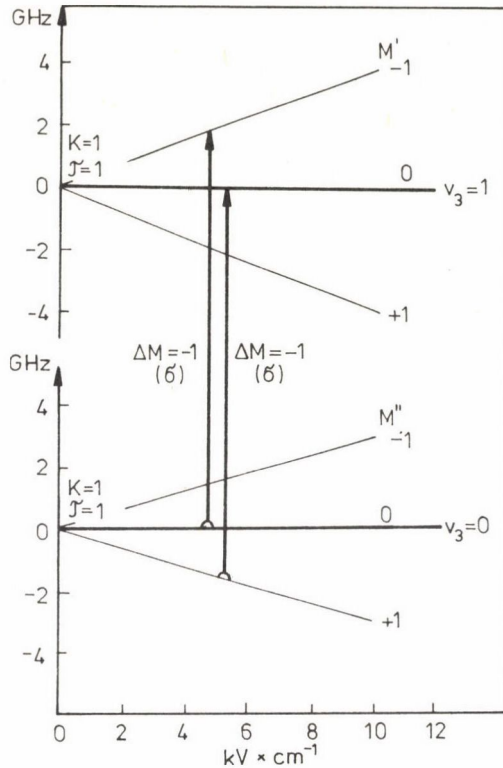
Aszimmetrikus pörgettyűkben a forgási nívók felhasadása $m^2 = M^2$ -tel arányos, így $J + 1$ számú M komponens adódik. A másodrendű Stark-effektust leíró perturbációs formula általános geometriájú aszimmetrikus pörgettyűre (amelyben $p_a \neq 0$, $p_b \neq 0$, $p_c \neq 0$) meglehetősen bonyolult (ld. pl. (10.68) és (10.82) képleteket [8]-ban).

Attól függően, hogy a külső térerősségvektor és a polarizált lézersugárzás elektromos vektorai egymással párhuzamosak-e, vagy kölcsönösen merőlegesek, a Stark-spektrum kiválasztási szabálya $\Delta m = 0$ (π -átmenet) vagy $\Delta m = \pm 1$ (σ -átmenet). Az egyes Δm átmenetekből összetevődő Stark-spektrum szerkezetének "szélessége" elsősorban a $|p_{\alpha}'' - p_{\alpha}'|$; ($\alpha = a, b, c$) különbség nagyságától függ, de természetesen a forgási kvantumszámokra az adott átmenetekben érvényes megszorításoktól is. Így $\Delta m = 0$ -ra (π -átmenet) a spektrum "szélessége" jóval kisebb, mint a $\Delta m = \pm 1$ átmenetekre. Ugyancsak érthető, hogy pl. a ${}^Q Q$ átmenetek ($\Delta J = 0$, $\Delta k = 0$) π -típusú Stark-spektruma gyakorlatilag felbonthatatlan, ha $|p_{\alpha}'' - p_{\alpha}'| \approx 0$, ezzel szemben az ${}^R Q$ vagy ${}^P Q$ átmenetek ($\Delta J = 0$, $\Delta k = +1$, ill. -1) ilyenkor is jól elkülöníthető vonalakra bonthatók. ("Vonalakon" itt a telítési spektroszkópiával kapott Lamb-lyukakat kell érteni.)

Példa gyanánt a 4. ábra mutatja be a ${}^{12}\text{CH}_3\text{F}$ szimmetrikus pörgettyű-molekula $\nu_3 = 1$ állapotú ($\nu_3 = 1048,610767 \text{ cm}^{-1}$) és rezgési alapállapotú Stark-nívói közötti $m: -1 \longleftarrow 0$ és $m: 0 \longleftarrow 1$ ($\Delta m = -1$) átmeneteinek koincidenciáit a CO_2 lézer (00^0_1) - (02^0_0) P(18) vonalával ($\nu = 1048,66081 \text{ cm}^{-1}$) [13]. Ez esetben $|p_a'' - p_a'| = 0,04686 \text{ D}$, $1,563 \cdot 10^{-31} \text{ C}\cdot\text{m}$. Ennek a ${}^Q Q$ típusú σ -átmenetnek a lézerspektruma két egymáshoz igen közel fekvő — kb. $0,015 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ távolságra levő — vonalból áll.

A hangyasavmolekula CO_2 lézer-Stark vizsgálata

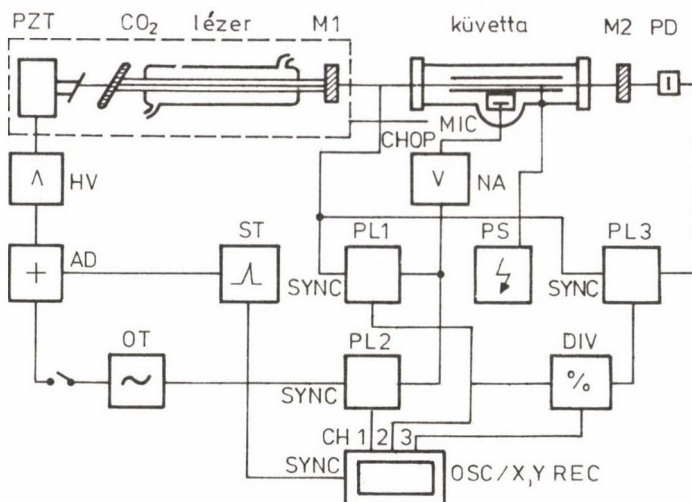
A gőzfázisú hangyasav (HCOOH) fontos lézerközeg a távoli infravörös lézerekkel foglalkozók számára [20, 25]. Maga a hangyasav molekulaszpektroszkópiailag is igen érdekes, ugyanis infravörös és mikrohullámú spektrumában erős Coriolis-kölcsönhatások figyelhetők meg [15, 16, 17, 18, 26, 27, 28], a molekula hidrogénhidas asszociációja az infravörös gőzspektrumban jól vizsgálható [14], továbbá a cisz-transz szerkezeti izoméria spektroszkópiai felderítése is érdekes probléma [15]. Nemrégiben kvantumkémiiai számítások is folytak ezzel az izomériával, éspedig a cisz- HCOOH rezgési spektrumával kapcsolatban [21].



4. ábra. σ -típusú ΔM spektrum a $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ molekulában

Mindezen érdekességek, és a molekula alapvető fontossága dacára a hangyasav infravörös lézer-Stark spektroszkópiája területén eddig mindössze egyetlen munka jelent meg [22], és egy konferencia-kivonat [23] foglalkozik vele, mindkettő CO lézer alkalmazásáról szól. A szén-monoxid lézerfrekvencia-tartománya $2000\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ [24], így a transz-HCOOH $\nu_3 = 1$ rezgési-forogási állapotainak vizsgálatára alkalmas ($\nu_3 = 1776,8312\text{ cm}^{-1}$ [22]).

A szokványos spektrumban megfigyelt Coriolis-rezonanciát a $\nu_8 = 1$ (síkra szimmetrikus rezgési) és a $\nu_6 = 1$ (síkra merőleges rezgési) állapotok között CO lézerrel nem lehet vizsgálni, ezeknek az állapotoknak jóval kisebb az energiája, mint szén-monoxid lézer fotonjainak ($\nu_6 = 1104,8520\text{ cm}^{-1}$, $\nu_8 = 1033,4673\text{ cm}^{-1}$ [28]). A szén-dioxid lézer azonban kiválóan alkalmas ezen állapotoknak a vizsgálatára, amit igen közelítően ugyan, de jól érzékelhetünk, ha a hangyasavat két hidrogénatomot hordozó szén-dioxidnak tekintjük. Butcher és munkatársai végeztek hullámvezetős CO_2 lézerrel, továbbá lé-



5. ábra. A KFKI RMKI Plazmadiagnosztikai Osztálya CO_2 optoakusztikus lézer-Stark spektrométerének vázlatát

HV = nagyfesz. erősítő, AD = additív erősítő, ST = fűrészfog generátor, DT = "dither" generátor, PL1, PL2, PL3 = fázisérzékeny erősítő, PS = nagyfesz. tápegység, DIV = analóg osztóköör, MIC = mikrofon, CHOP = nyaláb-szaggató, PD = pirodetektor, PZT = piezoelekt. jelátalakító, M1, M2 = tükrök

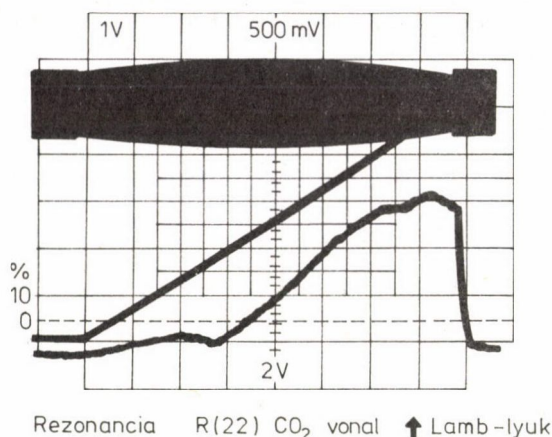
zer-rádiófrekvenciás kettősrezonancia méréseket a hangyasav molekulán [26, 27, 28]. Man és Butcher szerint [28] $2A\Omega_{6,8} \zeta_{6,8}^a = 23432,6 \text{ MHz}$. Ebből az alapállapotú forgási állandó ($A'' = 77512,2310 \text{ MHz}$ [19]) és $\Omega_{6,8} = 1,000557$ felhasználásával: $|\zeta_{6,8}^a| \approx 0,15$. Noha ez nem túlságosan nagy (a Coriolis együttható abszolút értékének felső határa 1) a $\nu_6 = 1$ és $\nu_8 = 1$ rezgési nívók energiakülönbsége kicsiny, kb. $71,4 \text{ cm}^{-1}$ az A forgási állandó értékéhez mérten. Így a Coriolis-rezonancia e két rezgési állapot forgási nívói között bizonyos K kvantumszám tartományban erős lehet [18].

A $\nu_6 : \nu_8$ Coriolis-rezonancia nagy felbontású analízise érdekében kezdeményeztük a HCOOH molekula CO_2 lézer-Stark spektroszkópiai vizsgálatát. Ezt a kísérleti kezdeményezést az tette lehetővé, hogy az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetének Részecske és Magfizikai Intézetében, a Plazmadiagnosztikai Osztályon kifejlesztettek egy CO_2 lézert tartalmazó telítési spektroszkópiai berendezést a metanolmolekula (CH_3OH) Stark-effektusainak analízisére. A metanol szintén igen hatékony távoli infravörös lézerközeg [29]. A berendezés vázlatát az 5. ábrán láthatjuk.

1. táblázat

A H^{12}COOH molekula infravörös spektrumvonalainak rezonanciái a $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ lézervonalakkal

CO_2 lézervonal (00 ⁰ 1)-(02 ⁰ 0)	Hullámszám (cm^{-1})	Offset [MHz] $\nu_{\text{HCO}_2\text{H}^-} - \nu_{\text{CO}_2}$	H^{12}COOH rezg.-forg. átmenet (ν''), J'' , k''_a , k''_c - (ν'), J' , k'_a , k'_c	Polarizáció (ρ_∞)
R(40)	1090,02837	-21	(0),19,3,17 - (6),18,3,16	a
R(38)	1089,00112	19,6	(0),30,2,28 - (6),30,1,29	b
R(28)	1083,47878	41,5	(0),27,5,23 - (6),26,5,22	a
R(24)	1081,08743	6,7	(0),17,9,9 - (6),18,8,10	b
R(22)	1079,85226	19,7	(0),33,12,21- (6),32,12,20	a
R(20)	1078,59065	-109,8	(0),34,1,34 - (6),33,0,33	b
		27,84	(0),34,0,34 - (6),33,0,33	a
		59,81	(0),34,1,34 - (6),33,1,33	a
		197,5	(0),34,0,34 - (6),33,1,33	b
R(18)	1077,30252	32,4	(0),35,9,27 - (6),34,9,26	a
R(4)	1067,53911	-1,3	(0),45,6,40 - (6),44,6,39	a
P(16)	1050,44128	64,5	(0),26,13,13- (6),26,12,14	b



6. ábra. A HCOOH molekula infravörös lézer-Stark spektruma.
 Rezonancia a CO_2 lézer $(00^0_1) - (02^0_0)$ átmenetének R(22)-es vonalán

A lézer-Stark spektroszkópiai méréseket nagymértékben meggyorsítja, ha ismerjük a rezgési-forgási vonalak "offset"-jeit, azaz Stark-tér mentes frekvenciáik különbségét a gázlézer vonalfrekvenciáihoz képest. A HCOOH molekula esetében rendelkezésre álltak ilyen adatok [25, 28], ezeket az 1. táblázat foglalja össze.

Mint a táblázatból látható, "offset"-ek eddig csupán a $v_6 = 1$ állapot átmeneteire állnak rendelkezésre. A táblázatból több következtetés is levonható. A legnyilvánvalóbb az, hogy a $v_6 = 1$ állapot Stark-effektusai gyengék kell legyenek (szakzsargonon élve, ezek "lassú" Stark-effektusok), hangolhatóságuk kicsiny. Ugyanis a $K \approx J$ feltétel egyetlen átmenetre sem elégül ki, sőt a legtöbb rezgési-forgási vonalra $J \gg K$. Ezenkívül a Stark-effektus csak az R(24), R(22), R(18), és P(16) CO_2 vonalakkal rezonanciába hangolható átmenetek esetében várhatóan elsőrendű, a többi öt átmenetre valószínűleg inkább másodrendű. Mindezek figyelembevételével főként két lézervonalra várható (az ismertetett "offset"-ekre korlátozva következtetéseinket) kedvező eredmény; R(22)-nél és P(16)-nál. Ez utóbbi egy b-típusú átmenettel kerül rezonanciába, az ilyen átmenetek jóval "lassúbb" Stark-effektusúak, mint az a-típusúak, és kisebb intenzitásuk miatt telítésük is nehezebb, ugyanis $|p_b/p_a|^2 = 0,022$ [30].

A KFKI Plazmadiagnosztikai Osztályán előzetes méréseket végeztük 1984–85-ben a hangyasav 10–40 Pa nyomású gőzén az 5. ábrán bemutatotthoz igen hasonló elrendezésű spektrométeren. Több CO_2 frekvencián sikerült a telítési

spektroszkópiai módszerrel Lamb-lyukakat észlelni, ezekből egyet a 6. ábra mutat be.

A kísérletek tapasztalatai szerint a fenti gőznyomáson és az alkalmazott, kb. $0,5 \text{ kV.cm}^{-1}$ Stark-térerősség mellett az 1. táblázatban feltüntetett átmenetek m-komponensei nem bonthatók fel. Ezért a mérések folytatása előtt a lézer-Stark spektrométer módosítására van szükség. Ez elsősorban a detektálás érzékenységének növeléséből és modern jelfeldolgozási módszerek bevezetéséből áll. Az egyik főcél a rezgési-forgási vonalak ütközési szélesedésének csökkentése a hangyasavgőz parciális nyomásának csökkentésével, továbbá a Stark-térerősség növelése. Figyelembe véve a HCOOH szén-dioxid-lézer-Stark spektrumának várható bonyolultságát, feltétlenül szükséges a benne fellépő Stark-effektusok precíz számítása a rendelkezésre álló elméleti alapokon [9]. Ez a munka az MTA Szervetlen kémiai Kutató Laboratóriumában már folyamatban van.

Köszönetnyilvánítás. A szerző köszönetét fejezi ki dr. Bakos Józsefnek, a fizikai tudomány doktorának, a KFKI RMKI Plazmadiagnosztikai Osztálya vezetőjének a több alkalommal nyújtott hathatós segítségért. Hálával tartozik ezenkívül dr. Sörlei Zsuzsának és dr. Ábrahám Tibornak a Plazmadiagnosztikai Osztályon végzett kísérleti munkáért. Végül köszönet illeti dr. Bakos Józsefet azért is, hogy engedélyezte e dolgozat 5. ábrájának átvételét [29]-ből.

ÖSSZEFOGLALÁS

Gerjesztett rezgési állapotú molekulák forgási nívóinak Stark-effektusa felvilágosítást nyújt az elektromos dipólusmomentum operátor (\hat{p}) egyes komponenseinek ($\hat{p}_a, \hat{p}_b, \hat{p}_c$: a,b,c — molekulához rögzített tengelyek) különböző rezgési átlagairól, pontosabban ezen átlagok rezgési változásairól:
 $|\langle v | \hat{p}_\alpha | v \rangle - \langle 0 | \hat{p}_\alpha | 0 \rangle|$.

Tekintettel az infravörös nívók (nagy forgási kvantumszámok) esetén mérhető Stark-effektus kicsinségére, továbbá arra, hogy a Doppler-szélesedés az ilyen nívók közötti átmenetekre több nagyságrenddel nagyobb, mint a tiszta forgási spektroszkópiában, az infravörös hullámhosszakon a telítési spektroszkópia felbontási szintjére van szükség. A jelen dolgozat a lézer-Stark spektroszkópia legáltalánosabb vonásait rajzolja meg, röviden ismerteti a CO_2 gázlézer sajátosságait spektroszkópiai szempontból, és beszámol a hangyasav (HCOOH) molekulán eddig végzett, előzetes CO_2 lézeres Stark-spektroszkópiai vizsgálatokról.

SUMMARY

The Stark effects in the rotational levels of vibrationally excited molecules yield information about the vibrational averages of the electric dipole moment operator (\hat{p}), about its components in the molecule-fixed a,b,c axes: \hat{p}_a , \hat{p}_b and \hat{p}_c . More precisely the information directly derived is on the change of the expectation values upon vibrational excitation from the ground state: $|\langle v|\hat{p}_c|v\rangle - \langle 0|\hat{p}_c|0\rangle|$.

The Stark effect of the infrared levels (with large values of rotational quantum numbers) is usually weak, furthermore the Doppler broadening of transitions among such levels is greater by many orders of magnitude than in pure rotational spectroscopy. Therefore in the infrared spectral range the resolution of saturation spectroscopy is required. The present paper summarizes the most general characteristics of laser-Stark spectroscopy, introduces the CO₂ gas laser from a spectroscopic viewpoint and reports some preliminary investigations on the CO₂ laser-Stark spectroscopy of formic acid (HCOOH).

IRODALOM

1. W. R. Bennett: Phys. Rev., 126, 580 (1962).
2. R. A. McFarlane, W. R. Bennett, W. E. Lamb: Applied Phys. Lett., 2, 189 (1963); W. E. Lamb: Phys. Rev., 134a, 1429 (1964).
3. P. R. Bunker: Lamb-dip spectroscopy (Molecular Spectroscopy: Modern Research), szerk.: K. Narahari Rao, C. W. Matthews, Academic Press, N. Y. 1972.
4. C. J. Bordé: Compt. rend., 271b, 371 (1970); P. W. Smith, T. W. Hansch: Phys. Rev. Lett., 26, 29 (1971).
5. C. Freed, R. G. O'Donnell: Metrologia 13, 151 (1977).
6. K. Uehara, T. Shimizu, K. Shimoda: IEEE J. Quant. El. QE-4, 728 (1968); G. Duxbury: Ann. Reports C (Roy. Soc. Chem., London), 31 (1981).
7. L. D. Landau, E. M. Lifsic: Kvantummechanika-Nemrelativisztikus Elmélet, Tankönyvkiadó, Budapest, 1978.
8. W. Gordy, R. L. Cook: Microwave Molecular Spectra, Chapter 10, Chemical Applications of Spectroscopy (szerk.: W. West) Part II, Interscience Publishers, N. Y. 1970.
9. S. Golden, E. Bright Wilson, Jr.: J. Chem. Phys., 16, 669 (1948); J. R. Lombardi: J. Chem. Phys., 48, 348 (1968).
10. J. K. G. Watson: J. Mol. Spectrosc., 50, 281 (1974).
11. P. R. Bunker: J. Mol. Spectrosc., 48, 181 (1973).
12. J. K. G. Watson: Can. J. Phys., 53, 2210 (1975).
13. S. M. Freund, G. Duxbury, M. Römheld, J. T. Tiedje, T. Oka: J. Mol. Spectrosc., 52, 38 (1974).
14. T. Miyazawa, K. S. Pitzer: J. Chem. Phys., 30, 1076 (1959).
15. C. Hisatsune, J. Heicklen: Can. J. Spectrosc., 18, 135 (1973).

16. E. Willemot, D. Dangoisse, J. Bellet: *J. Mol. Spectrosc.*, 73, 96 (1978).
17. J. C. Deroche, J. Kauppinen, E. Kyrö: *J. Mol. Spectrosc.*, 78, 379 (1979).
18. J. C. Deroche, P. Pinson: Paper C-13, Sixth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Tours, France, 1979.
19. E. Willemot, D. Dangoisse, N. Monnanteuil, J. Bellet: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 9, 59 (1980).
20. D. Dangoisse: Lasers Moleculaires Optiquement Pompes, Application a la Spectroscopie Submillimetrique, These (Doktori disszertáció), II. fejezet, Université des Sciences et Techniques de Lille, France, 1980.
21. C. W. Bock, M. Trachtman, P. George: *J. Mol. Spectrosc.*, 80, 131 (1980).
22. H. Kuze, T. Amano, T. Shimizu: *J. Chem. Phys.*, 77, 714 (1982).
23. W. H. Weber, P. D. Maker: Paper RB3, Thirty-ninth Symposium on Molecular Spectroscopy, The Ohio State University, Columbus, 1984.
24. G. Guelachvili, D. de Villeneuve, R. Fareng, W. Urban, J. Verges: *J. Mol. Spectrosc.*, 98, 64 (1983).
25. D. Dangoisse, P. Glorieux: The optically pumped formic acid laser, *Reviews of Infrared and Millimetre Waves*; Vol. 2., Optically pumped far-infrared lasers (eds: K. Button, M. Inguscio, F. Strumia); Plenum Press, 1984.
26. D. Crocker, R. J. Butcher: *Infrared Phys.*, 21, 85 (1981).
27. B. M. Landsberg, D. Crocker, R. J. Butcher: *J. Mol. Spectrosc.*, 92, 67 (1982).
28. H.-T. Man, R. J. Butcher: *J. Mol. Spectrosc.*, 107, 284 (1984).
29. T. O. Ábrahám, J. S. Bakos, T. Juhász, Zs. Sörlei: Stark shifts of methanol vibrational levels measured by optoacoustic Lamb-dip spectroscopy, *KFKI Reports* 1983-112; T. O. Ábrahám, J. S. Bakos, Zs. Sörlei, T. Juhász: *Optics. Comm.*, 49, 266 (1984).
30. H. Kuze, T. Kuga, T. Shimizu: *J. Mol. Spectrosc.*, 93, 248 (1982).

A METIL-AMIN INVERZIÓS MOZGÁSÁNAK VIZSGÁLATA

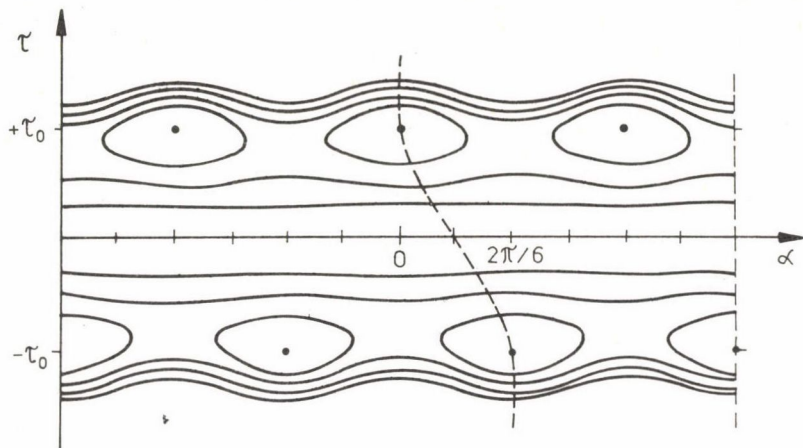
SZTRAKA LAJOS

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, Budapest)

A metil-amin rotációs-belső, rotációs-inverziós mozgásai erős kölcsönhatásban vannak egymással. Ezeket a kölcsönhatásokat már részletesen tárgyaltam [1]. Ebben [1] és egy régebbi közleményemben [2] azt is megállapítottam, hogy a belső rotációs és az inverziós mozgás jobb szétválasztása érdekében az ortogonális α és τ nagyamplitúdójú koordináták helyett célszerűbb volna görbevonallú koordinátákat használni, amelyek követik a tényleges mozgást a potenciálfelületen (1. ábra). Ebben a görbevonallú koordináta-rendszerben fogom megadni a mozgási probléma nulladrendű Hamilton operátorát. Ez formailag megegyezik az [1] hivatkozás (12a-d) operátorával, kivéve a (12d) utolsó tagját, amely eltűnik. Ez az eltűnt tag jelentette a belső rotációs-inverziós kölcsönhatást a potenciálfüggvényben. Az új, görbevonallú inverziós koordináta arányos τ -val, de az arányossági tényező nemcsak τ -tól, hanem az inverziós pálya $\partial\alpha/\partial\tau$ deriváltjától is függ. Az arányossági tényezőt az operátor együtthatóiba olvasztom, ezért a továbbiakban is a τ koordinátát használhatom.

Az új inverz tehetetlenségi tenzorelemeket felső \sim -al különböztetem meg a régiektől. A $\tilde{\mu}$ tenzor elemeinek alábbi kifejezéseiben a jelöletlen betűk a metil-amin ötdimenziós, általánosított tehetetlenségi tenzorának változatlan elemei [1], amelyek csak a τ -tól függenek:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{xx} &= \frac{1}{A}, & \tilde{\mu}_{yz} &= \frac{\bar{D}}{B^2 + D^2}, & \tilde{\mu}_{yy} &= \frac{\bar{B}}{B^2 + D^2}, \\ \tilde{\mu}_{\alpha\alpha} &= \frac{BC - D^2}{\tilde{F}[B(C-F) - D^2]}, & \tilde{\mu}_{zz} &= \frac{\tilde{B} + \bar{C}}{BC - D^2} - \frac{\bar{B}}{B^2 + D^2}, \\ \tilde{\mu}_{\tau\tau} &= \frac{A}{AG - g^2}, & e &= \frac{\tilde{F}(B^2 + D^2)^{1/2}}{BC - D^2}. \end{aligned} \quad (1)$$



1. ábra

Az (x, y, z) az úgynevezett Itoh-féle belső tengely rendszer [3, 4], amely a molekulával együtt mozog, de kismértékben eltér a főtengelyrendszer-től. Ezért a $\tilde{\mu}_{yz}$ nem nulla, bár nagyon kicsi. A nullarendű Hamilton operátorban nem is veszem figyelembe. Mégis fontos, mert értéke a mikrohullámú Stark felhasadásokból külön meghatározható [5]. A továbbiakban a $\tilde{\mu}_{yz}$ -t d_t -vel fogom jelölni.

A jelölt betűk a jelöletlenekkel a következő kapcsolatban vannak:

$$\tilde{F} = F \left\{ 1 + \frac{AF \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} \right)^2 [B(C-F) - D^2]}{[AG - g^2][BC - D^2]} \right\}^{-1},$$

$$\tilde{B} = B \frac{[BC - D^2] - \tilde{F}B}{[BD - D^2] - FB},$$

$$\tilde{C} = C \frac{[B(C-F) - D^2] + (F - \tilde{F})D^2/C}{B(C-F) - D^2},$$

$$\tilde{D} = D \tilde{B}/B, \quad \bar{B} = B \frac{B\tilde{C} - D\tilde{D}}{BC - D^2},$$

$$\bar{C} = \tilde{C} \frac{B\tilde{B} + D^2}{B^2 + D^2}, \quad \bar{D} = D \bar{B}/B. \quad (2)$$

Az új koordináta-rendszerben a \hat{J}_r operátor alakja is megváltozik. Az új alak:

$$\hat{J}_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} + e_r \hat{J}_x + e_t \hat{J}_\alpha, \quad (3)$$

ahol $e_t = -\partial\alpha/\partial\tau$. Tehát az inverziós pálya görbültsége magában a \hat{J}_r operátorban is megjelenik. A $e_r \hat{J}_x$ tag a "tisztá" \hat{H}_i inverziós operátor sajátértékeit J és k függővé teszi, a $e_t \hat{J}_\alpha$ tag pedig periodikusan k függővé. Számításaim szerint a két hatás tökéletesen elhanyagolható, így a \hat{H}_i operátor egy perturbálatlan, ammónia típusú inverziós mozgást ír le.

A görbevonallú koordináta-rendszerben felírt Hamilton operátor jelen alakja általánosabb, ugyanakkor jobban kezelhető, mint az [1, 2] hivatkozásokban közölté.

A Hamilton mátrix elemeit ebből az operátorból állítom elő olyan bázisfüggvények segítségével, amelyek kielégítik a molekula szimmetria tulajdonságait. A metil-amin permutációs-inverziós (Longuet-Higgins) csoportjának megfelelő bázisfüggvényeket az [1] közleményben már megadtam. Az így kapott Hamilton mátrix nulladrendű elemei degenerált ($\sigma = \pm 1$) esetben a következők:

$$H_{k,k} = R_J J(J+1) + R_k k^2 + E_{k\sigma v} + E_n \quad (4a)$$

$$- (-1)^S \{ R_{g,J} J(J+1) G_{k\sigma v} + R_{g,k} k^2 G_{k\sigma v} + \frac{1}{2} \mu_{g,\alpha} G \langle J_\alpha^2 \rangle + \frac{1}{2} \Delta_n G_{k\sigma v} \}$$

és

$$H_{k,k+2} = \{ \Delta_{as} I_{k\sigma v}^{k+2,\sigma v} - (-1)^S \Delta_{g,as} G I_{k\sigma v}^{k+2,\sigma v} \} f_{(J,k+2)}. \quad (4b)$$

Az együtthatók inverziós átlagok, két típusba sorolhatók:

$$\text{koeff} = \frac{1}{2} \{ \langle n+ | \text{koeff}_{(r)} | n+ \rangle + \langle n- | \text{koeff}_{(r)} | n- \rangle \} \quad (5a)$$

$$\text{koeff}_g = -\frac{1}{2} \{ \langle n+ | \text{koeff}_{(r)} | n+ \rangle - \langle n- | \text{koeff}_{(r)} | n- \rangle \}. \quad (5b)$$

A (4a,b) összefüggésekben található r -tól (és $\partial\alpha/\partial r$ -tól) függő együtthatók kifejezései a következők:

$$R_J(r) = \frac{1}{4} (\tilde{\mu}_{xx} + \tilde{\mu}_{yy}), \quad (6a)$$

$$R_K(r) = \frac{1}{2} \tilde{\mu}_{zz} - \frac{1}{4} (\tilde{\mu}_{xx} + \tilde{\mu}_{yy}), \quad (6b)$$

$$\Delta_{as}(\tau) = \frac{1}{4} (\tilde{\mu}_{xx} - \tilde{\mu}_{yy}), \quad (6c)$$

$$\tilde{\mu}_{\alpha}(\tau) = \tilde{\mu}_{\alpha\alpha} \text{ és} \quad (6d)$$

$$\mu_{\tau}(\tau) = \tilde{\mu}_{\tau\tau}. \quad (6e)$$

A g index a (6a-d) függvények (5b) típusú átlagaira utal. A $G_{k\sigma\nu}$, $G\langle J_{\alpha}^2 \rangle$, $I_{k\sigma\nu}^{k+2}$ és $GI_{k\sigma\nu}^{k+2}$ belső rotációs átlagok definíciója szintén az [1] közleményben található meg. Az $E_{k\sigma\nu}$ a belső rotáció k kvantumszámtól is függő energiája.

Az E_n és a Δ_n értelme a következő:

$$E_n = \frac{1}{2} (E_{n-} + E_{n+}) \quad (7a)$$

és

$$\Delta_n = \frac{1}{2} (E_{n-} - E_{n+}), \quad (7b)$$

ahol E_{n+} , E_{n-} egy, a belső rotációtól független, ammónia típusú inverzió (szimmetrikus és antiszimmetrikus) energiaszint párja, az n az inverzió kvantumszáma. Ezt az inverziót a következő operátor írja le:

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2} \hat{J}_{\tau} \mu_{\tau} \hat{J}_{\tau} + V(\tau), \quad (8)$$

ahol a $V(\tau)$ potenciálfüggvényt Fourier-sor alakban adom meg:

$$V(\tau) = \frac{1}{2} U_0 + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{+\infty} U_l [1 - \cos l\tau]. \quad (9)$$

Ez azért célszerű választás, mert a mozgás a $\tau = +\pi$ tartományra korlátozódik — pszeudo periodikus —, és a különböző együtthatók jól Fourier sorba fejthetők. Így a (8) operátornak egy Hill típusú differenciálegyenlet felel meg, amelynek sajátrendszere megegyezik egy megfelelő Hill-mátrix sajátrendszerével. A Hill-mátrix elemeinek az alakja esetünkben a következő:

$$H_{n,n'} = \frac{1}{4} \mu_m \left\{ mn' (\delta_{n-n',m} - \delta_{n',-n,m}) + (n')^2 (\delta_{n-n',m} + \delta_{n',-n,m}) \right\} + \\ + \frac{1}{2} \delta_{n,n'} \sum_{l=0}^{+\infty} U_l - \frac{1}{4} U_l (\delta_{n-n',1} + \delta_{n',-n,1}), \quad (10)$$

ahol μ_m a μ_r koszinuszos Fourier sorának m -edik együtthatója ($m \geq 0$), U_1 pedig a potenciálfüggvény l -edik együtthatója, $\delta_{i,i}$ -k Kronecker delták.

A μ_r Fourier sora jól konvergál, 14 tagnál 0,001 MHz a legnagyobb eltérés. A $V(r)$ Fourier sorának konvergenciája lényegesen rosszabb, mivel a függvény $\pm\pi$ -nél igen nagy értékekhez tart. Így 25 taggal, $\pm 160^\circ$ között is csak $0,005 \text{ cm}^{-1}$ -es legnagyobb eltérést értem el. Várhatóan a három kísérleti adatból ($\Delta_0, E_1 - E_0, \Delta_1$) meghatározható három potenciálkonstans nem fogja kellő hűséggel leírni a potenciálfüggvényt. Ezért a következő kerülő megoldást választottam: a leggyorsabban a Swalen-Ibers potenciál [6] konvergál:

$$V(r) = \frac{1}{2} k r^2 + v \exp(-c r^2). \quad (11)$$

Az ammóniával szerzett tapasztalatok szerint ennél a potenciálnál három konstans elégséges a potenciálfüggvény széles r tartományban való hű leírásához [7]. Ezt a Swalen-Ibers potenciált fejtettem 25 tagú Fourier sorba. Így az U_1 együtthatók a három potenciálkonstans függvényei. Az eredeti k , v és c konstansok helyébe C_0 α n és társai nyomán [8] szemléletesebb paramétereket vezettem be:

$$k = \frac{2r V_0}{(\exp r - r - 1)r_0^2}, \quad (12a)$$

$$v = \frac{V_0 \exp r}{\exp r - r - 1} \quad (12b)$$

és

$$c = r/r_0^2, \quad (12c)$$

ahol V_0 az inverzió gátja, r_0 a potenciálfüggvény minimumához tartozó szög. Az r a potenciálfüggvény meredekségét és alakját befolyásolja. Ezzel a megoldással biztosítható az, hogy a használt függvény széles r tartományban hűen írja le a potenciált, viszonylag gyorsan konvergáljon és továbbra is felhasználható legyen az együtthatók pszeudo-periodikus tulajdonsága.

A V_0 , r_0 és r potenciálkonstansok csak akkor számíthatók ki a három, kísérleti értékekből meghatározott energia átmenetből, ha a $\mu_r(r)$ ismert. Az együttható-függvények az atomok tömegétől, a geometriai adatoktól (r_{NH} , r_{NC} , r_{CH} , β_{HNH} , β_{CH}), a metil-csoport tengelye és az NC kötés közti dőlési szög ϵ_0 egyensúlyi értékétől, valamint a r koordinátától és a $\partial\alpha/\partial r$ pályamenti deriválttól függenek. A β_{CH} szög a metil-csoport tengelye és a CH kö-

tés által bezárt szög. A geometriai adatokat függetlennek tekintem a τ -tól és a $\partial\alpha/\partial\tau$ -tól. A $\partial\alpha/\partial\tau$ páros függvénye τ -nak, a következő kifejezéssel közelítem:

$$\partial\alpha/\partial\tau = -\alpha c_t \exp(-c_t |\tau|)/6. \quad (13)$$

A $\partial\alpha/\partial\tau$ alakját tehát feltételezni kell — úgy, mint az eredeti elméletben a $c(\tau)$ -t [1] —, viszont a görbevonalú rendszerre való áttéréssel az eredeti kétváltozós feladat két egyváltozósra bomlik szét. A két egyváltozós feladat egyike az inverziós. Különbösen az összes együttható-függvény között egyedül a $\mu_\tau(\tau)$ független a $\partial\alpha/\partial\tau$ -tól.

Megoldva az inverziós feladatot, a sajátfüggvények segítségével kiszámíthatóak az (5a,b) inverziós átlagok. Ha a használt geometriai adatok helyesek, ezeknek az átlagoknak meg kellene egyezniük a kísérleti spektrumból meghatározott R_J , R_K , Δ_{as} , d_t , ρ , $R_{g,J}$, $R_{g,K}$ és $\Delta_{g,as}$ értékekkel. A μ_α -t és a $\mu_{g,\alpha}$ -t is megkapjuk, de ezek nem határozhatóak meg közvetlenül a spektrumból, mivel a $\mu_{g,\alpha}$ a Δ_n -nel, a μ_α pedig a V_3 belső rotációs potenciálgáttal lineáris kapcsolatban van. Viszont a számított $\mu_{g,\alpha}$ és μ_α segítségével helyesbíthetjük a Δ_n -t és a V_3 -t, hűbb és pontosabb értékeket kaphatunk.

Az irodalomban közölt legjobb geometriát [5] a CH_3NH_2 , a CH_3ND_2 és a CD_3ND_2 mikrohullámú adataiból határozták meg. A μ_α -t ennek a geometriának a felhasználásával számították, tehát a V_3 a geometria meghatározásának is a függvénye. Ez a geometria nem helyettesítési szerkezet, az együtthatókra való legjobb illeszkedésen alapszik. A jó illeszkedés érdekében a szerzők az F értékét minden indoklás nélkül $3,185 \text{ amu} \cdot \text{Å}^2$ -nek választották, pedig a közölt geometriából $3,212 \text{ amu} \cdot \text{Å}^2$ adódna. Továbbá nem az együtthatók inverziós átlagaival illesztettek, hanem azok τ függvényeivel. Ez szemléletesen azt jelenti, hogy az együttható-függvényekből a mért együtthatókkal kimetszett τ szögeknek némi szórással azonosaknak kell lenniük. Ez a megoldás elvileg helytelen. Ezért célszerűnek tűnt a geometriát is a lehetőségek adta pontossággal újra meghatározni.

Tíz paramétert kell a kísérleti értékekre illeszteni. Ezek közül hat a geometriát adja meg (r_{NH} , r_{NC} , r_{CH} , β_{HNH} , β_{CH} , ϵ_0), a c_t pedig az inverziós pálya görbültségét. Ezekhez járul a három potenciálkonstans. Tizenegy különböző pontosságú adatunk van az illesztéshez, Δ_0 , E_1-E_0 , Δ_1 , R_J , $R_{g,J}$, R_K , $R_{g,K}$, Δ_{as} , $\Delta_{g,as}$, d_t és ρ . Ezek közül hetet Kojima és Takagi mikrohullámú mérési adataiból [5] számítottam ki egy magasabbrendű tagokat is figyelembe vevő elmélet alapján [1], illetve a Δ_1 -t és az E_1-E_0 -t a nagyfel-

1. táblázat
A használt paraméterek

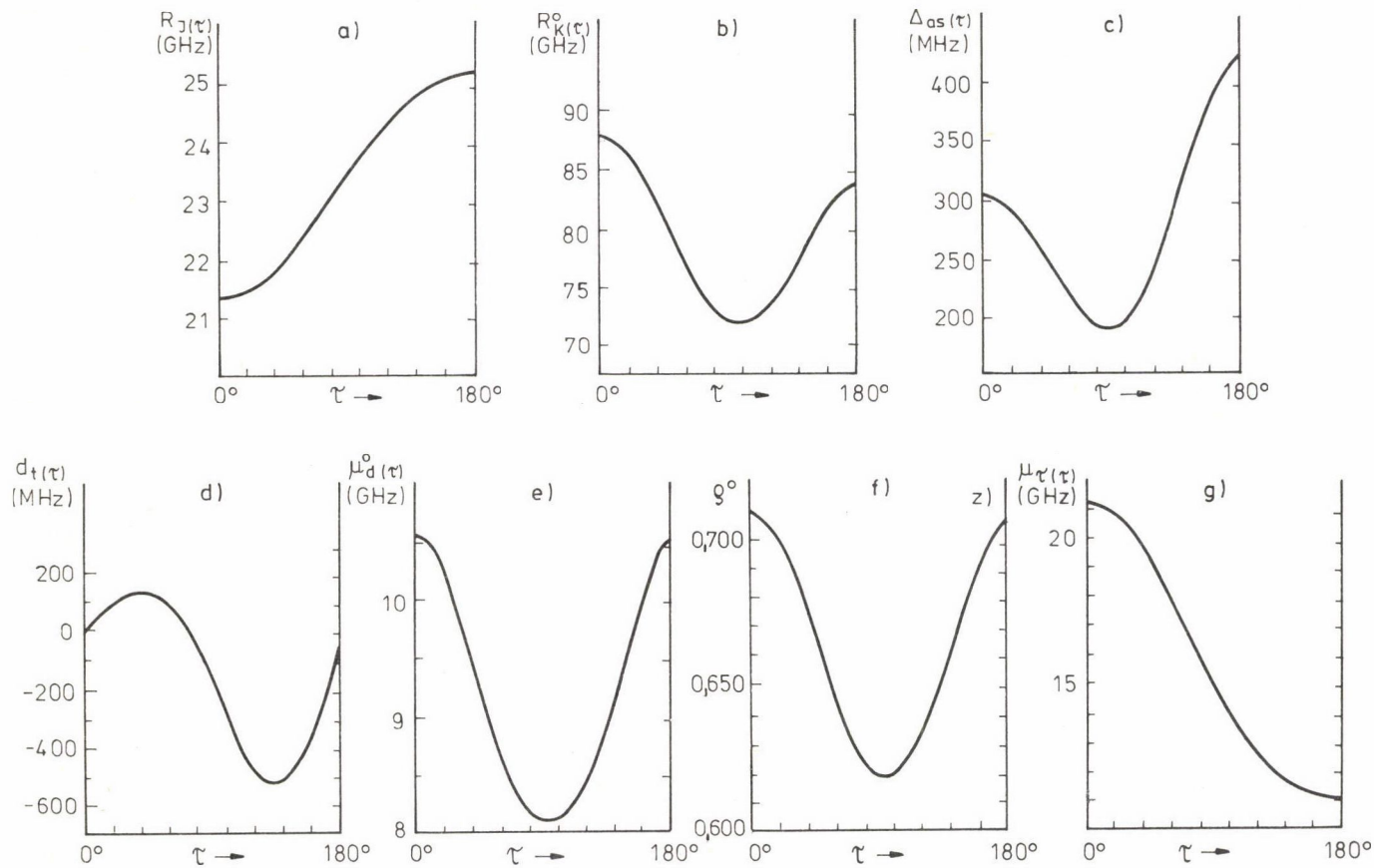
	I. ^{a,b}	II.
r_{NH} (pm)	100,96	102,40
r_{NC} (pm)	147,14	146,695
r_{CH} (pm)	109,87	110,998
β_{HNN}	$107^{\circ} 8'$	$106^{\circ} 12'$
β_{CH}	$110^{\circ} 16'$	$110^{\circ} 16'$
ϵ_0	$2^{\circ} 56'$	$2^{\circ} 58,2'$
c_t	-	5,9
ν_0 (cm^{-1})	1694	1693
τ_0	$54^{\circ} 1,38'$	$52^{\circ} 54,24'$
r	0,735	0,736

^a Csak az utolsó három paramétert változtattam, az első hat változatlan [5].

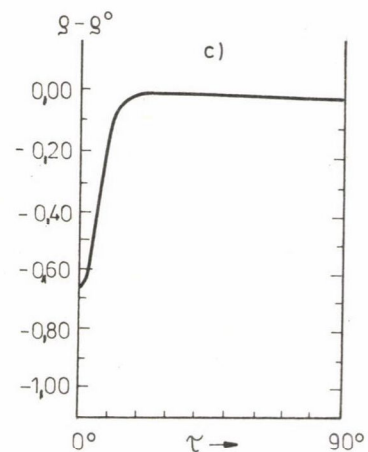
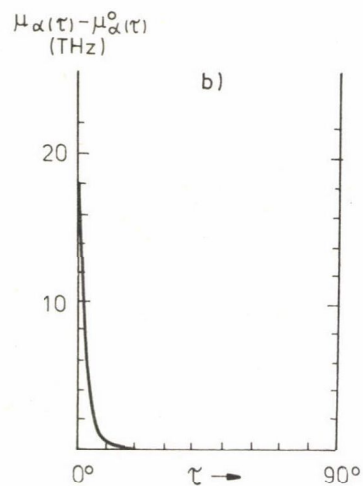
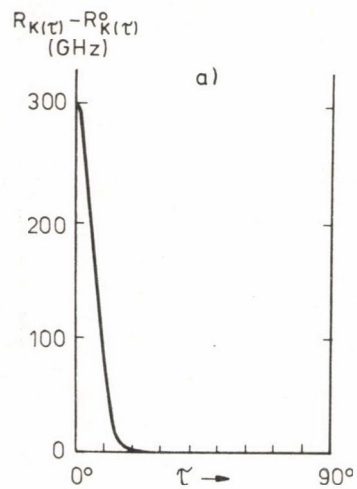
^b $F = 3,185 \text{ amu} \cdot \text{Å}^2$ -tel számoltam, a geometriából számítható érték helyett.

bontású infravörös spektrumból [9]. A d_t -t és a e_t -t Kojima és Takagi határozták meg [5]. Kétféle módon illesztettem, az első esetben az irodalmi geometriát használtam változatlanul és csak a potenciálkonstansokat illesztettem a három átmenetre (I). A második esetben a geometriát is változtattam és mind a tizenegy adatot felhasználtam, pontosságuknak megfelelő súlylyal (II). A paramétereket az 1. táblázatban, a mért és számított értékeket a 2. táblázatban gyűjtöttem össze. A 2.a-g ábrákon a II. illesztéssel számolt együtthatókat ábrázoltam. Az $R_K(\tau)$, a $\mu_{\alpha}(\tau)$ és a $\rho(\tau)$ jó Fourier sorbafejthetőségét elrontja a $\partial\alpha/\partial\tau$ függvény bevezetése. A 2b, 2e,f ábrákon ezért csak a $\partial\alpha/\partial\tau$ nélküli értékeket ábrázoltam, erre utal a 0 index. Az eltérések a 3.a-c ábrákon láthatók.

A Hill differenciálegyenlet sajátfüggvényeit Fourier sor alakjában adhatjuk meg:



2. ábra



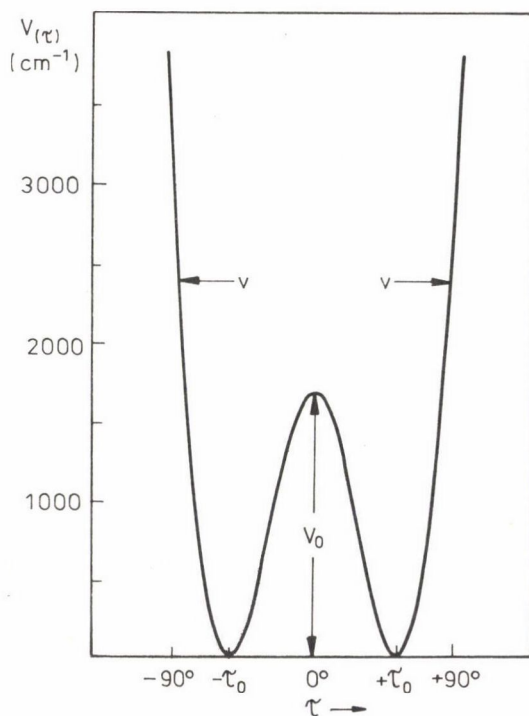
3. ábra

$$\psi_{n,\text{sig}} = \sum_m a_m \exp(i m \tau), \quad (14)$$

ahol a_m a Hill-mátrix megfelelő sajátvektorának az m -edik eleme. Ha $\text{sig} = +$, $a_m = a_{-m}$, ha $\text{sig} = -$, akkor $a_m = -a_{-m}$ és $a_0 = 0$. A Hill differenciálegyenlet periodikus mozgásokat ír le, ezért a sajátfüggvényeit úgynevezett "szabad belső rotátor" sajátfüggvények szerint célszerű sorbafejteni. Ezzel a sajátfüggvénnyel könnyű képezni az együtthatók Fourier sorainak inverziós átlagait, mivel:

$$\langle n,\text{sig} | \cos l\tau | n,\text{sig} \rangle = \frac{1}{2} \sum_m a_m (a_{m-1} + a_{m+1}). \quad (15)$$

Az említett három esetben ezeket az átlagokat ki kellett egészíteni az eltérésekből adódó korrekcióval. Ezeket a korrekciókat a (14) sajátfüggvények segítségével numerikus integrálással határoztam meg.



4. ábra

2. táblázat

A mért és a számított adatok

	Mért ^a	Számított	
		I.	II.
Δ_0 (MHz)	29341,1 (3,8)	29342,12	29340,21
$E_1 - E_0$ (cm ⁻¹)	780,168 (173)	789,989	780,160
Δ_1 (cm ⁻¹)	31,661 (316)	31,667	31,759
R_J (MHz)	22169,6 (4)	22197,92	22169,36
R_K (MHz)	80976,5 (3,0)	81454,33	80976,12
Δ_{as} (MHz)	230,4 (4)	235,6	237,1
d_t (MHz)	99,3 (5,0)	74,7	98,9
ρ	0,649913 (100)	0,653214	0,650033
$R_{g,J}$ (MHz)	-0,63 (46)	-1,6	-1,6
$R_{g,K}$ (MHz)	21,8 (5,7)	15,6	210,8
$\Delta_{g,as}$ (MHz)	-0,248 (10)	0,11	0,12

^a A mért értékek hibái zárójelben, az utolsó jegy egységében vannak megadva.

A 4. ábrán az inverzió potenciálfüggvénye látható (II).

A 2. táblázat eredményei világosan mutatják, hogy indokolt volt a geometria módosítása. A két potenciálfüggvény elsősorban a τ_0 -ban tér el egymástól, a gátban gyakorlatilag nincs különbség. A II. illesztett paraméterek a nagy és pontos adatokat igen jól adják vissza, a kis és pontatlanokat csak nagyságrendileg.

Az alapállapotú μ_α -ra a Kojima és Takagi által használt 906742 ± 70 MHz helyett $910266,5$ MHz adódott. Ennek megfelelően kell majd megváltoztatni, mégpedig csökkenteni a V_3 gátat. A $\mu_{g,\alpha}$ $4370,5$ MHz. Ennek figyelembevételével majd egy későbbi közleményben kívánok foglalkozni.

A metil-amin inverziós potenciálgátjára két irodalmi adat ismeretes. Tsuboi és társai [10] állandó μ_γ -t feltételezve, $\Delta_0 = 28604$ MHz, $E_1 - E_0 =$

= $780,1 \text{ cm}^{-1}$ és $\Delta_1 = 31,6 \text{ cm}^{-1}$ adatokat használva, Swalen-Ibers potenciállal számoltak. Az inverzió gátjára $1686 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ -et kaptak, ami megfelel az általam számított értékeknek. Viszont nem adták meg, hogy mekkora volt a μ_r és hogyan definiálták az inverziós koordinátát, amely ebben a közleményben nem szög, hanem lineáris koordináta.

K r e g l e w s k i [11] három konstansos Somorjai-Hornig potenciált [12] használt, és figyelembe vette a μ_r függését a τ -tól. A Somorjai-Hornig potenciál nagyon lassan konvergál, megítélésem szerint három taggal nem lehet megfelelően leírni az inverziós potenciált. K r e g l e w s k i a gátra $1823,99 \text{ cm}^{-1}$ -t, a τ_0 -ra pedig $57,4^\circ$ -ot kapott. A τ_0 szöggel kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy K r e g l e w s k i az ϵ_0 szöget nullának vette, amely így beolvad a τ_0 -ba.

ÖSSZEFOGLALÁS

Meghatároztuk a mikrohullámú és az infravörös adatokból a metil-amin inverziós gátját és potenciálfüggvényét. A meghatározás egy Hamilton operátoron alapszik, amelyet egy olyan görbevonallú koordináta-rendszerbe transzformáltunk, amely összhangban van az inverzió és a belső rotáció közös potenciálfelületén való inverzió pályájával. A potenciálfüggvény számításával párhuzamosan a molekula geometriáját is illesztettük.

SUMMARY

The barrier and the potential function of inversion in the methyl amine were determined from the microwave and infrared data. The determination is based on a Hamiltonian transformed into a curvilinear coordinate system according to the common potential surface of inversion and internal rotation. Parallel with the calculation of the potential function the geometry of the molecule also was fitted.

I R O D A L O M

1. Sztraka, L.: Acta Phys. Hung. 55, 135 (1984).
2. Sztraka, L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 65, 311 (1970).
3. Itoh, T.: J. Phys. Soc. Japan 11, 264 (1956).
4. Lin, C. C., Swalen, L. D.: Rev. Mod. Phys. 31, 841 (1956).
5. Takagi, K., Kojima, T.: J. Phys. Soc. Japan 30, 1145 (1971).

6. Swalen, J. D., Ibers, J. A.: J. Chem. Phys. 36, 1914 (1962).
7. Papoušek, D., Špirko, V.: Topics in Current Chemistry 68, 59 (1976).
8. Coon, J. B., Naugle, N. W., McKenzie, R. D.: J. Mol. Spectroscopy 20, 107 (1966).
9. Sztraka L.: Kémiai Közlemények 54, 371 (1980).
10. Tsuboi, M., Hirakawa, A. Y., Tamagake, K.: Proc. Japan Acad. 42, 795 (1966).
11. Kręglewski, M.: J. Mol. Spectroscopy 72, 1 (1978).
12. Somorjai, R. L., Hornig, D. F.: J. Chem. Phys. 36, 1980 (1962).

RAMAN ERŐSÍTÉSI SPEKTROSKÓPIA FOLYTONOS LÉZEREKKEL

JAN BARAN

(Institute of Chemistry, Wrocław University, Poland)

GROFCSIK ANDRÁS

(Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémia Tanszék, Budaapest)

WILLIAM JEREMY JONES

(Edward Davies Chemical Laboratories, University College of Wales,
Aberystwyth, Great Britain)

A lézerek felfedezése a hatvanas években forradalmasította a Raman spektroszkópiát. A Raman fényforrásként használt higanygőzlámpát felváltotta a lézer, és így lényegesen nagyobb érzékenységet lehetett elérni. Másrészt a lézerek által létrehozott nagy energiasűrűség lehetővé tette új, addig ismeretlen nem-lineáris Raman-effektusok észlelését. Ilyen az indukált Raman-szóródás, amelyet nem sokkal az első rubinlézer megjelenése után fedeztek fel [1]. Ezen alapszik a Raman erősítési spektroszkópia, amely az inverz Raman spektroszkópia [2] és az indukált Raman erősítési (gain) spektroszkópia [3, 4] közös neve.

A nem-lineáris Raman spektroszkópiái kísérletek túlnyomó többségét impulzuslézerekkel végzik, mivel ezek biztosítják a megfelelő energiasűrűséget. A lézertechnika és a detektálás érzékenységének a fejlődésével lehetővé vált az effektusok észlelése folytonos lézerekkel is. Ez azért jelentős, mert az utóbbiakkal lényegesen nagyobb felbontás érhető el, mint impulzuslézerekkel. Így elsősorban gázok spektroszkópiái vizsgálatára érdemes folytonos lézereket alkalmazni, mivel itt használható ki a nagy felbontás. Viszonylag kevés olyan kísérletről számol be az irodalom, amely tisztán folytonos lézerekkel méri a gázok Raman erősítési spektrumát [5—8]. Ennek oka a kísérleti technika nehézsége mellett a limitált érzékenység. A folytonos és impulzuslézerek előnyeit igyekszik kihasználni az a módszer, amelyben az egyik fényforrás folytonos, a másik pedig keskenysávú impulzuslézer [9].

A Walesi Egyetem Kémiai Intézetében mind folytonos, mind pikoszekundumos impulzuslézerekből [10] építettünk Raman erősítési spektrométereket. Ebben a közleményben a folytonos lézerekkel végzett kísérletekről számolunk be. Célünk az volt, hogy egyszerű gázok rezgési-forgási Q-ágainak és tiszta forgási színképének tanulmányozására alkalmas berendezéseket készítsünk.

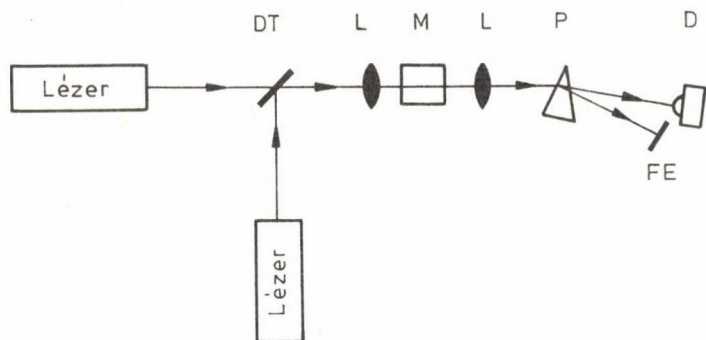
Az indukált Raman-effektus során a molekula két fotonnal lép kölcsönhatásba, ha ezek frekvenciakülönbsége megegyezik egy Raman átmenet frekvenciájával [11]. Miközben a molekula magasabb energiaállapotba kerül, a nagyobb frekvenciájú foton elnyelődik, és egy másik foton keletkezik, amely koherens a kisebb frekvenciájú fotonnal. Az itt leírt Stokes-típusú kölcsönhatás mellett anti-Stokes kölcsönhatás is van, ekkor a molekula magasabb energiaállapotból alacsonyabba kerül, a kisebb frekvenciájú foton nyelődik el, és egy, a nagyobb frekvenciájú fényvel koherens foton keletkezik. Makroszkopikusan a két kölcsönhatás különbségét észleljük. (Ennek tiszta rotációs átmeneteknél van jelentősége, ahol a felső szintek is számottevően betöltöttek.)

Az indukált Raman-szóródás tanulmányozásakor egyetlen külső lézerforrást használnak. Az eredetileg spontán Raman-szóródással keletkező fény koherensen erősödik az intenzív lézerefény hatására. Az effektust kiváltó lézert pumpalézernek nevezzük. Egy Raman generátorban vagy Raman oszcillátorban [12] a pumpalézernek csak egy meghatározott küszöb feletti teljesítményénél jelentkezik az effektus, és csak a legerősebb Raman átmenetek figyelhetők meg. Ezért az indukált Raman-szóródás, bár nagy elméleti és gyakorlati jelentősége van, nem vált általános spektroszkópai módszerré.

A helyzet megváltozik, ha a kisebb frekvenciájú fényt is külső lézerforrásból biztosítjuk, tehát két lézerefényt használunk (Raman erősítő). Ebben az esetben a Raman aktív közegben, ha a rezonancia-feltétel teljesül, a nagyobb frekvenciájú fénysugár abszorpciója és a kisebb frekvenciájú fény erősödése figyelhető meg. Nincs küszöb-feltétel, és elvileg a teljes Raman spektrum vizsgálható, ha az egyik lézert hangoljuk.

Az 1. ábrán látható egy Raman erősítési spektrométer elvi vázlata. A két lézerefényt egy féligáteresztő tükrön egyesítjük, és a mintára fókuszáljuk. Ezután a sugarakat valamilyen módon elválasztjuk, és az egyiket detektáljuk. Az inverz Raman spektroszkópiában a nagyobb frekvenciájú fény elnyelését, míg az indukált Raman erősítési spektroszkópiában a kisebb frekvenciájú fény erősödését mérjük. A használatos nomenklatúra szerint a detektált lézert próbálézernek, a másikat pumpalézernek nevezzük.

Lényeges különbség a hagyományos Raman spektrométerekhez képest, hogy itt nem monokromátor léptetésével, hanem a pumpalézer hangolásával állítjuk elő a Raman spektrumot. Ha van is monokromátor, azt állandó frekvenciára állítjuk, és szerepe csak az, hogy elválassza a két lézerefényt egymástól. Így a felbontás csak a használt lézerek spektrális sáv szélességétől függ, és



1. ábra. Raman erősítési spektrométer elvi vázlata.
 DT: dikroikus tükör, L: lencse, M: minta, P: prizma, D: detektor, FE: fényelnyelő

nagyságrendekkel jobb lehet, mint a hagyományos Raman spektrométereké, amelyekben a monokromátor teljesítőképessége limitálja a készülék felbontását, ez pedig ritkán jobb, mint $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

A legkisebb sávszélességet, vagyis a legnagyobb felbontást folytonos lézerekkel érhetjük el. Ugyanakkor a folytonos lézerek teljesítménye sok nagyságrenddel kisebb, mint az impulzuslézerek csúcsteljesítménye. Így nem várhatunk akkora jel-zaj viszont, mint impulzuslézerekkel.

A jel a detektorra jutó próbalezér teljesítményének az a változása, amelyet a Raman erősítési folyamat kivált. Amennyiben az egyesített lézersugarakat a mintára fókuszáljuk, a jel nagysága arányos a lézerek teljesítményével.

A zaj legfőbb forrása a lézerek teljesítményingadozása. Ez tipikusan 1-2% szélessávú zajt jelent. A jel viszont a legjobb esetben is ezred % nagyságrendű. Ezért keskenysávú detektálást kell alkalmaznunk, vagyis bizonyos frekvenciával moduláljuk a pumpalézer intenzitását, és fázisérzékeny detektorral mérjük azt a változást, amelyet ez a moduláció kivált a próbalezér teljesítményében.

A zaj csökkentésének elvi határt szab a sörétzaj (shot noise), amely a detektálás kvantumos természetével kapcsolatos. A folytonos lézerekkel végzett kísérleteknél alapvető feladat, hogy a többi zajforrás csökkentésével megközelítsük a sörétzaj-limitet.

Amennyiben két azonos geometriai paraméterű és Gauss típusú intenzitás-eloszlású lézersugarat tökéletesen egyesítünk, és a mintára fókuszálunk, az

elméletileg elérhető jel-zaj viszony a következő összefüggéssel fejezhető ki [3, 4]:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_{\max} = \frac{\lambda_s^2 \pi \sqrt{Q}}{h \sqrt{2h\nu_s} c^2} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\nu} |N_a - N_b| \frac{P_L \sqrt{P_s}}{\sqrt{\Delta f}}, \quad (1)$$

ahol λ_s és ν_s a próbálézer hullámhossza, illetve frekvenciája, Q a detektor kvantumhasznosítási tényezője, $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\nu}$ [$\text{m}^3 \text{sr}^{-1}$] a spektrálisan felbontott differenciális Raman-hatáskeresztmetszet, N_a és N_b [m^{-3}] a molekulák koncentrációja az alsó és felső energiaszinten, P_L [W] a pumpalézer teljesítménye a mintában, P_s [W] a próbálézer teljesítménye a detektoron és Δf [s^{-1}] a detektálás sávszélessége.

Az (1) összefüggés egyetlen fókuszra vonatkozik. További jel-zaj viszony növekedést érhetünk el, ha az egyesített lézersugarakat a mintában többször fókuszáljuk, vagy, ha lézer-rezonátor belsejében hozzuk létre a Raman erősítési folyamatot.

Kísérletek és eredmények

Kísérleteinkben legtöbbször hélium-neon lézereket használtunk próbálézernek. Előnyük, hogy kevésbé zajosak, mint más lézerek, jól detektálhatók, üzembiztosak, és viszonylag olcsón megvalósítható az egymódusú működés.

A pumpalézer egy Coherent Radiation 699-03 típusú hangolható gyűrű-festéklézer volt, amelyet egy CR-8 típusú argonion-lézer pumpált. A festéklézer a használt festéktől és a kiválasztott hullámhossz-tartománytól függően 50–800 mW folytonos teljesítményt ad.

A festéklézer hangolási tartománya és a sávszélesség attól függ, milyen optikai szűrőelemeket helyezünk a rezonátorba. A hangolást egy háromlapos kettőtstörő szűrővel érjük el. Interferencia-szűrők nélkül, rodamin 6G festékkel 600 cm^{-1} széles tartományban hangolhatjuk folyamatosan, ekkor a sávszélesség $0,6 \text{ cm}^{-1}$. Egyetlen interferencia-szűrővel 6 cm^{-1} a hangolási tartomány, a sávszélesség $0,05 \text{ cm}^{-1}$. Az igazi egymódosú működéshez két interferencia-szűrőre van szükség. Ekkor a sávszélesség $0,001 \text{ cm}^{-1}$, de a módusugrás nélküli hangolási tartomány mindössze $0,3 \text{ cm}^{-1}$.

A folytonos lézerekkel végzett kísérleteknél alapvető fontosságú a zaj csökkentése az elméleti limit közelébe, ugyanis a lézerek kis teljesítménye miatt a jel nagyságrendekkel kisebb, mint amekkorát impulzusalézerekkel mérhetünk. A zaj csökkentésére több módszert kipróbáltunk:

1. A próbalezér sugarának egy részét összehasonlító detektorra vittük. A küvettából kilépő és a pumpasugártól elválasztott próbasugár egy, az előbbivel teljesen megegyező detektorra került. A két detektor elektromos jelét kivontuk egymásból, és így a lézerzaj legnagyobb részétől sikerült megszabadulni. Ez a módszer jól működött akkor, amikor a pumpalézer intenzitását közepes frekvenciával (3–50 kHz) moduláltuk.

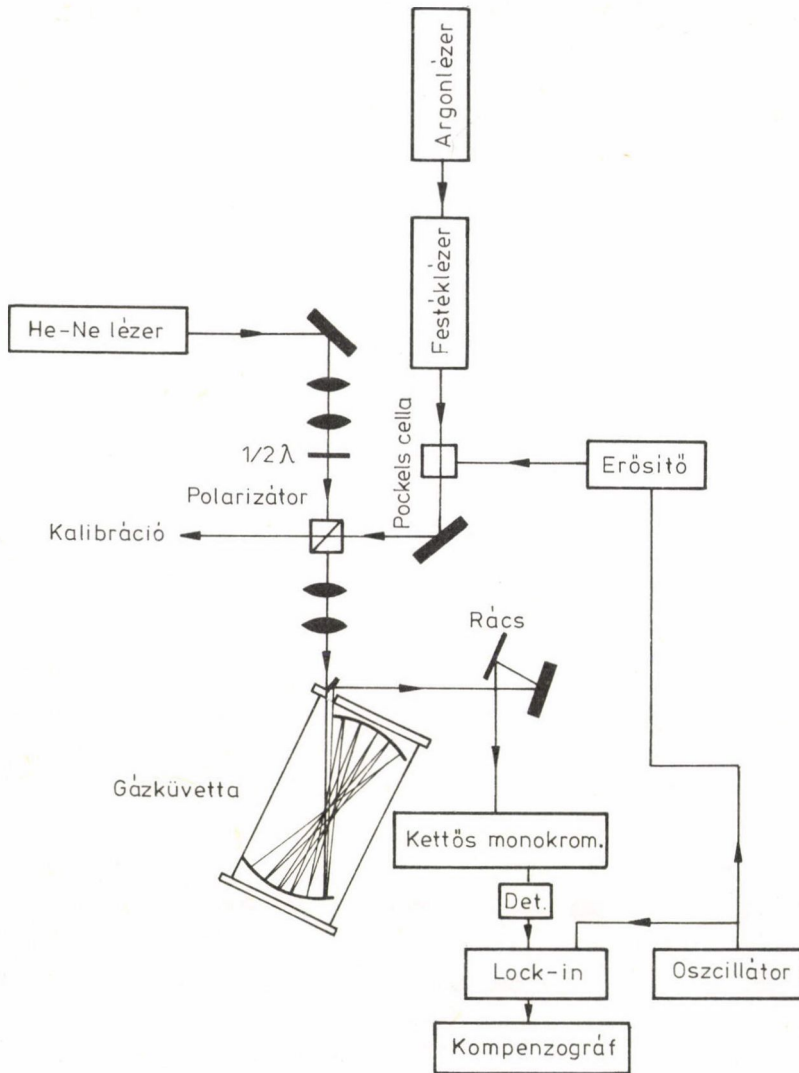
2. A polarizációs technikát alkalmazva [13] nem volt szükség összehasonlító detektorra. Polarizált Raman sávok méréséhez használhatjuk ezt a módszert. A próbalezér polarizációs síkja 45° -os szöget zár be a pumpalézerevel. A jel a próbasugárnak a pumpasugárral párhuzamos komponensében generálódik. Egy a gázcella után helyezett polarizátorral csökkentjük a detektorra jutó lézerteljesítményt úgy, hogy a lézerzaj kisebb legyen, mint a sörétzaj. (Az előbbi lineárisan, az utóbbi négyzetgyökösen változik a teljesítménnyel.)

3. Ha a lézerzajt a frekvencia függvényében vizsgáljuk, jelentős csökkenést figyelhetünk meg a 3–10 MHz-es tartományban [14]. Ha tehát ilyen gyors modulációt alkalmazunk, akkor egyetlen detektorral megközelíthetjük az elméleti zajlimitet. Az optikai elrendezés tekintetében ez a módszer a legegyszerűbb, viszont különleges követelményeket támaszt a modulációs technikával, a detektálással és a jelfeldolgozással szemben.

A megvalósított kísérleti elrendezések közül a 2. ábrán azt mutatjuk be, amelyet gázok tiszta rotációs inverz Raman színeképek mérésére állítottunk össze. A festéklézer intenzitását 5 MHz frekvenciával moduláltuk egy gyors Pockels-cella és egy polarizátor segítségével. A hélium-neon lézer sugarának átmérőjét és divergenciáját a festéklézerehez illesztettük egy két lencséből álló rendszerrel. Az $1/2 \lambda$ lappal a polarizáció síkját tudtuk változtatni. Mivel a rotációs sávok depolarizáltak, egymásra merőleges polarizációs síkú lézersugarakat használtunk. Így ugyanis csekély veszteséggel lehetett egyesíteni őket egy polarizátorral. A lézersugarakat egy többszörös reflexiójú gázkuvettába vezettük. Itt 48–50-szer sikerült őket fókuszálni, mielőtt kiléptek a küvettából. Elválasztásukra egy optikai rácst és egy két rácscs monokromátort használtunk. A próbalezér fényét egy UDT 5D típusú szilícium fotodiódával detektáltuk, és egy gyors kapcsolóerősítővel [lock-in amplifier] demoduláltuk.

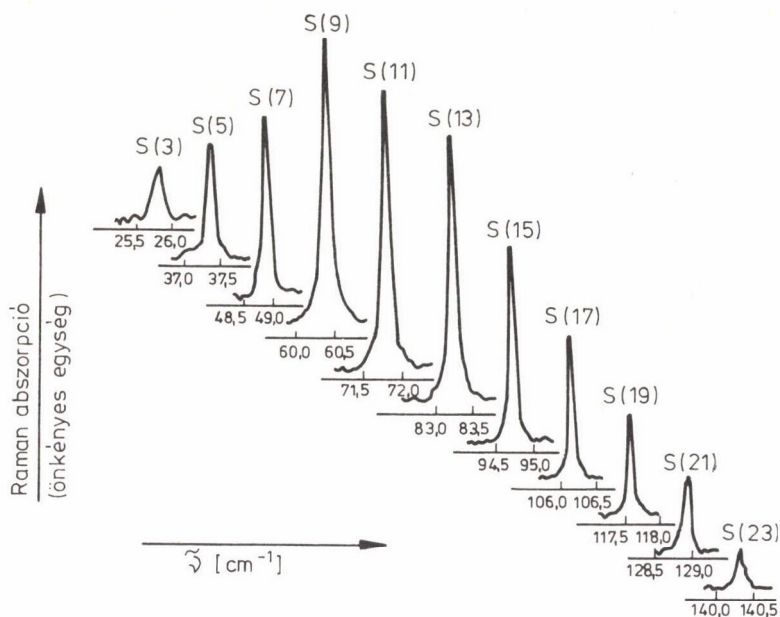
A pumpalézer fényének egy részét frekvenciakalibrációra használtuk fel. Abszolút kalibrációra hullámhosszmérőt [15] és üreges katódú lámpát, míg relatív kalibrációra különböző interferenciaszűrőket használtunk.

A 3. ábrán atomoszférikus oxigéngáz tiszta rotációs inverz Raman színeképek a sávjai láthatók. A készülék felbontása $0,05 \text{ cm}^{-1}$ volt. Mivel a fes-



2. ábra. Raman erősítési spektrométer tiszta rotációs színek mérésére

téklézer hangolási tartománya ennél a felbontásnál csak kb. 6 cm^{-1} , a sávokat külön-külön vettük fel. Az S(1) sávot nem sikerült megmérni, mert a két lézer hullámhosszának ehhez túl közel kellett volna lennie egymáshoz, és még három rács sem volt elegendő ahhoz, hogy megakadályozza a modulált pumpalézer sugárának a detektorra jutását.



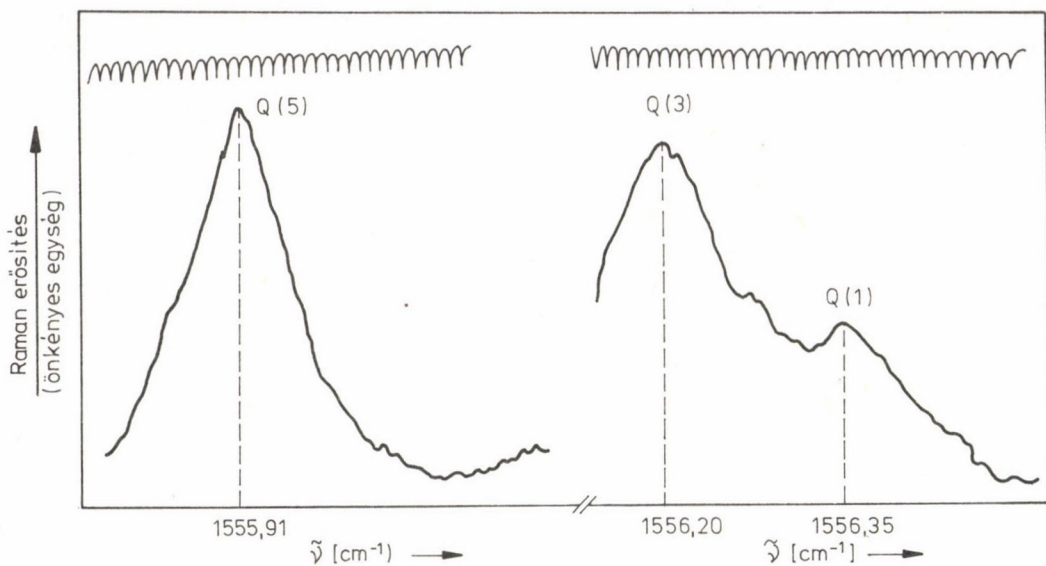
3. ábra. Oxigéngáz tiszta rotációs inverz Raman színepe atmoszférikus nyomáson, $0,05 \text{ cm}^{-1}$ felbontással mérve

A mérés során a gázküvetébe belépő festéklézer-sugár átlagos teljesítménye 50 mW, a hélium-neon lézerek a detektorra jutó teljesítménye 2 mW volt. A sávmaximumokon mért jel nagysága az S(9)-nél $1,08 \cdot 10^{-9}$ W, míg S(23)-nál $1,6 \cdot 10^{-11}$ W. A jelfeldolgozás során 5,5 s-os időállandót használtunk.

Az inverz Raman sávok intenzitáseloszlását az $N_J - N_{J+2}$ populációkülönbség határozza meg. Figyelembe kell venni azt is, hogy az M_J mágneses kvantumszám is +2-vel változik. Pl. a $J=1 \rightarrow J=3$ átmenetnél $M_J = +1 \rightarrow M_J = +3$, $M_J = 0 \rightarrow M_J = +2$ és $M_J = -1 \rightarrow M_J = +1$ lehetséges. Azaz az M_J alszintek csak $2J+1$ átmenetet tesznek lehetővé. Így az intenzitásarányokat kifejező relatív populáció a következő összefüggéssel adható meg:

$$\frac{\Delta N_J}{N} = \frac{2J+1}{kT/(sBhc)} \left[e^{-\frac{BhcJ(J+1)}{kT}} - e^{-\frac{Bhc(J+1)(J+3)}{kT}} \right], \quad (2)$$

ahol ΔN_J a J és a $J+2$ forgási kvantumszámokhoz tartozó populációkülönbség, N a teljes molekulásűrűség, B a rotációs állandó, T az abszolút hőmérséklet és s a szimmetriaszám.

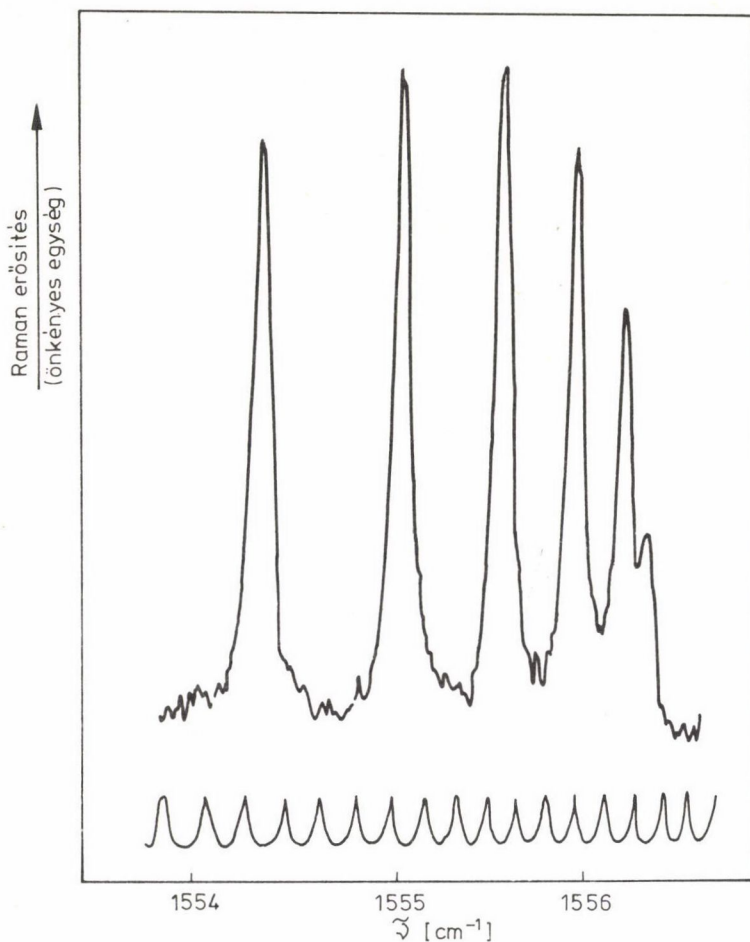


4. ábra. Oxigéngáz Q ágának Raman erősítési spektrumrészlete 0,001 cm⁻¹ felbontással mérve atmoszférikus nyomáson. Az ábra tetején egy, a kalibrációhoz használt interferenciaszűrő áteresztését₁ tüntettük fel, a maximumok távolsága 0,00833 cm⁻¹

A (2) összefüggéssel számított relatív sávintenzitások a leggyengébb sávok [S(3), S(21), S(23)] kivételével néhány százalék hibahatáron belül megegyeznek a mért intenzitásokkal. A mérés hibáját elsősorban a pumpalézer teljesítményének az ingadozása és a lézersugarak átfedésének a mérés közbeni változása okozta. Ennek a hibaforrásnak a minimalizálására minden egyes sáv mérése előtt meghatároztuk a cellába belépő lézerteljesítményt, és ellenőriztük a lézersugarak átfedését.

A rezgési-forgási Q ág tanulmányozására a 2. ábrán ismertetett készülék némi átalakítást igényel. Polarizált Raman sávokhoz a két lézer polarizációs síkjának azonosnak kell lennie. Így a sugarak egyesítésére polarizátor helyett dikroikus tükröt használtunk, amely csekély veszteséggel engedi át a hélium-neon lézer fényét, és ugyancsak kis veszteséggel veri vissza a festéklézer sugarát. Mivel a két lézer hullámhossza távolabb van egymástól, mint tiszta forgási színek mérésénél, elválasztásukra két rács elegendő. A pumpalézer intenzitás-modulációja helyett elég, ha csak a polarizáció síkját moduláljuk.

Megmértük nagy felbontással atmoszférikus oxigéngáz rezgési-forgási Q ágának Q(1) — Q(13) sávjait. A 4. ábrán a Q(1) — Q(5) sávok láthatók két



5. ábra. Oxigéngáz Q ágának Raman erősítési spektrumrészlete atmoszférikus nyomáson $0,05 \text{ cm}^{-1}$ felbontással mérve. Az interferenciaszűrő maximumainak távolsága $0,17 \text{ cm}^{-1}$

külön felvételen. Felül egy, a mérésnél használt interferenciaszűrő áteresztését tüntettük fel, a maximumok távolsága $0,00833 \text{ cm}^{-1}$. Az elért jel-zaj viszony sajnos nem tette lehetővé, hogy a nyomás jelentős csökkentésével teljes mértékben kihasználjuk a készülékfelbontás adta lehetőségeket.

Ha közepes felbontást ($0,05 \text{ cm}^{-1}$) alkalmazunk, nagyobb frekvencia-tartományt tudunk átfogni egyetlen méréssel. Az 5. ábrán szintén az oxigéngáz Q ágának egy részlete látható. Itt a használt interferenciaszűrő maximumainak távolsága $0,17 \text{ cm}^{-1}$. E mérések során lényegesen nagyobb volt a pumpalézer

teljesítménye, mint a tiszta rotációs spektrum esetében, ugyanis a festéklé-
zert rodamin 6G festékanyaggal üzemeltettük optimális körülmények között.
Így a küvettába belépő lézerteljesítmény elérte az 500 mW-ot.

A fentiekhez hasonló berendezéssel vizsgáltuk CO_2 gáz Raman erősítési
spektrumát [7, 8]. A CO_2 szimmetrikus vegyértékrezgése és a deformációs rez-
gés felhangja Fermi-rezonancia diádot alkot, és két intenzív Raman sáv jele-
nik meg 1388 és 1285 cm^{-1} -nél. Ezeknek a sávoknak a tanulmányozása meglepő
eredményt hozott, amelyet sem hagyományos Raman spektroszkópiával, sem kohe-
rens anti-Stokes Raman spektroszkópiával (CARS) nem figyeltek még meg. A Q
ágakat még nagy felbontással sem tudtuk komponenseire bontani, viszont fel-
tűnő különbséget találtunk a sáv szélességben. Az 1285 cm^{-1} -nél megjelenő sáv
méréseink szerint normális Q ág, viszonylag éles fejvel és lassan csökkenő
farokrésszel. A sáv mért félértékszélessége (FWHM) légköri nyomáson $0,13$
 cm^{-1} . Ezzel szemben az 1388 cm^{-1} -nél lévő sávot sokkal keskenyebbnek talál-
tuk. Félértékszélessége légköri nyomáson $0,0076 \text{ cm}^{-1}$, azaz kb. 17-szer ki-
sebb, mint a másik sávé.

Ezt a rendkívül kis sáv szélességet részben az magyarázza, hogy a sávot
alkotó átmenetek pozíciói közel esnek egymáshoz. Ehhez járul az ütközési
keskenyedés (collisional narrowing) [16], amely akkor lép fel, ha a moleku-
lák rugalmatlan ütközési gyakorisága nagyobb, mint a Q ág összetevőinek frek-
vencia-szeparációja. Ekkor a sáv rotációs felhasadása megszűnik, és az átme-
net frekvenciáját a rezgési erőállandón kívül a rotációs kvantumszám átlaga
határozza meg.

Ütközési keskenyedést más gázok spektrumában is megfigyeltek [16, 17,
18], de lényegesen nagyobb nyomáson. Ez a CO_2 sáv a maga nemében egyedülál-
ló, tudomásunk szerint az eddig mért legkeskenyebb Raman sáv atmoszférikus
nyomáson.

A folytonos lézerek alkalmazásának a Raman erősítési spektroszkópiában
határt szab a limitált érzékenység. Így nem mindig tudjuk kihasználni a nagy
felbontás adta lehetőségeket. Ha a lézertechnika fejlődésével sikerül az ér-
zékenységet tovább növelni, akkor a folytonos lézerekkel megoldható problé-
mák köre jelentősen bővül. Ennek egyik lehetséges módja az, ha lézer-rezoná-
tor belsejében hozzuk létre az inverz Raman effektust.

A szerzők köszönetüket fejezik ki a "Science and Engineering Research
Council"-nak a munkához nyújtott anyagi támogatásért.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az indukált Raman erősítési és inverz Raman spektroszkópia módszereivel lényegesen nagyobb felbontás érhető el, mint a hagyományos Raman spektroszkópiában. Folytonos lézereket alkalmazva a legnagyobb probléma a megfelelő érzékenység biztosítása. Tárgyaljuk a jel-zaj viszony növelésének a módszereit. Tiszta rotációs színeképek mérésére összeállított készülékünket ismertetjük. Bemutatjuk atmoszférikus oxigén tiszta rotációs inverz Raman színeképet, valamint a rezgési-forgási Q ágának Raman erősítési színeképet.

SUMMARY

The methods of Raman gain and inverse Raman spectroscopy can produce a far better resolution than conventional Raman spectroscopy. Using continuous wave lasers the greatest problem is to ensure the suitable sensitivity. The methods of increasing the signal-to-noise ratio are discussed. An experimental setup for recording pure rotational spectra is described. The pure rotational inverse Raman spectrum and the Raman gain Q branch spectrum of atmospheric oxygen is shown.

IRODALOM

1. Woodbury, E. J., Ng, W. K.: Proc. Inst. Radio Eng. 50, 2367 (1962).
2. Jones, W. J., Stoicheff, B. P.: Phys. Rev. Lett. 13, 657 (1964).
3. Owyong, A., Jones, E. D.: Opt. Lett. 1, 152 (1977).
4. Owyong, A.: Opt. Comm. 22, 323 (1977).
5. Owyong, A., McDowell, R. S., Patterson, C. W.: Chem. Phys. Lett. 59, 156 (1978).
6. Owyong, A.: Opt. Lett. 2, 91 (1978).
7. Baran, J., Grofcsik, A., Jones, W. J.: J. Mol. Struct. 79, 105 (1982).
8. Baran, J., Grofcsik, A., Jones, W. J.: Mol. Phys. 45, 1291 (1982).
9. Owyong, A.: Laser Spectroscopy IV. 175. o. (Szerk. Walther, H., Rothe, K. W.) Springer-Verlag, Berlin (1979).
10. Baran, J., Elliott, D., Grofcsik, A., Jones, W. J., Kubinyi, M., Langley, A. J., Nayar, V. U.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 79, 865 (1983).
11. Bloembergen, N.: Am. J. Phys. 35, 989 (1967).
12. Mayer, M.: Appl. Phys. 11, 209 (1976).
13. Levenson, M. D., Eesley, G. L.: App. Phys. 19, 1 (1979).
14. Levine, B. F., Bethea, C. G.: IEEE J. Quantum Electron QE-16, 85 (1980).

15. Kowalski, F. W., Hawkins, R. T., Schawlow, A. L.: J. Opt. Soc. Am. 66, 965 (1976).
16. May, A. D., Henesian, M. A., Byer, R. L.: Can. J. Phys. 56, 248 (1978).
17. Bonamy, J., Bonamy, L., Robert, D.: J. Chem. Phys. 67, 4441 (1977).
18. May, A. D., Stryland, J. C., Welsh, H. L.: J. Chem. Phys. 30, 1099 (1959).

1,3,5-TRIOXÁN KRISTÁLY RAMAN-SPEKTROSKÓPIAI VIZSGÁLATA

KUBINYI MIKLÓS

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, Budapest)

A kristályok infravörös és Raman-színképének mérése során a mechanikus rácshullám és az elektromágneses fényhullám között kölcsönhatás léphet fel, amelynek következtében a spektrumban egyes poláris normálrezgések rendhagyó vonásokat mutatnak [1]: frekvenciájuk függ attól, hogy a rácshullám \vec{k} hullámszámvektora merőleges a rezgésirányra vagy azzal párhuzamos (TO-LO felhasadás), függ a \vec{k} vektor nagyságától (polaritondiszperzió) és — a köbös kristályokat kivéve — a \vec{k} vektornak a kristálytengelyekhez viszonyított irányától (anguláris diszperzió).

A fenti effektusok akkor válnak jelentős mértékűvé, ha a normálrezgést nagy dipólusmomentum-változás kíséri, ezért elsősorban az ionkristályok infravörös és Raman-színképében figyelhetők meg. Ami a molekulakristályokat illeti, a köbös CO_2 kristály infravörös színképében [2, 3, 4], az egytengelyű d_0 - és d_4 -pentaeritriol kristály Raman-spektrumában [5] és a kéttengelyű HCl , DCl , HBr és DBr kristályok Raman-színképében [6] TO-LO felhasadást, a kéttengelyű 1,4-dinitrobenzol kristály Raman-színképében [7] polaritonszórást, a köbös hexametilén-tetramin Raman-spektrumában [8] pedig TO-LO felhasadást és polaritonszórást sikerült kimutatni.

Az egytengelyű trioxán kristály Raman-színképében E. Castelluccival közös méréseink során TO-LO felhasadást és anguláris diszperziót figyeltünk meg [9]. Tudomásunk szerint mi számoltunk be először olyan kísérletről, amelyben egy molekulakristály Raman-spektrumában anguláris diszperziót sikerült észlelni.

A trioxán kristály rezgési színképével előttünk is számos tanulmányban foglalkoztak. Az orientált kristályréteg polarizált infravörös spektrumát Kobayashi és munkatársai vizsgálták [10]. Ennek a színképnek a segítségével sikerült a molekula normálrezgéseinek asszignációját tisztázni. Később Kobayashi egykristályról felvett Raman-színképet is közölt [11]. A Ra-

man-spektrumnak csak a rázrezgés tartományát vizsgálta Thomas [12], valamint Bernstein és Lal [13]. Röviddel azután, hogy megjelent a kristály Raman-színképében észlelt anguláris diszperzióról szóló [9] közleményük, Kobayashi is megjelentetett két közleményt erről a témáról: [14]-ben a belső rezgések, [15]-ben pedig rácsrezgések anguláris diszperzióját írta le, a rácsrezgések esetén a jelenséget csak az alacsony hőmérsékleten felvett színképekben sikerült kimutatni.

A fenti dolgozatoknak csak egy részében térnek ki a mért spektrumok asszignációjára. A megadott asszignációk csak a sávok egy részére szorítkoznak, egymásnak több vonatkozásban ellentmondanak és [14] kivételével figyelmen kívül hagyják a poláris fononok jellegzetességeit. Remélhető volt, hogy az általunk mért színképek az eddigieknél megbízhatóbb és teljesebb sávhozrendelést tesznek lehetővé. Ezért az anguláris diszperzió meghatározása után a spektrumokat a sávok besorolása szempontjából is megvizsgáltam. A jelen dolgozatban először röviden összefoglalom a fonondiszperzió elméletét, tekintettel arra, hogy ez a jelenség a trioxán kristály Raman-színképét alapvetően befolyásolja, és ezt követően ismertetem a trioxán kristályra vonatkozó kiválasztási szabályokat, a mért spektrumok kísérleti adatait és a javasolt asszignációkat.

Fonondiszperzió kristályok infravörös és Raman-színképében [1, 16]

A kristályokban az atomok rezgései rugalmas hullámokká tevődnek össze, amelyeket a \vec{k} hullámszámvektorral jellemezünk, \vec{k} független értékei az ún. első Brillouin-zónába esnek. A zóna alakja a kristály tércsoport-szimmetriáját tükrözi, méretei pedig a rácsállandóktól függenek.

A zóna centrumában $\vec{k} = 0$, a zóna határán $|\vec{k}|$ eléri maximális értékét, amely a legtöbb kristálynál $10^7 - 10^8 \text{ cm}^{-1}$ nagyságrendű. \vec{k} minden lehetséges független értékéhez a kristálynak $3N$ normálrezgése tartozik, közülük 3 akusztikus, a többi optikai rezgés. (N az elemi cellában lévő atomok száma.) A molekulakristályok optikai rezgéseit tovább oszthatjuk belső-, rotációs rács- és translációs rácsrezgésekre, annak alapján, hogy potenciális energiájukban a kristályt felépítő molekulák rezgése, rotációja, ill. translációja dominál.

Csoportelméleti úton igazolható, hogy az infravörös és Raman-színképekben a kristálynak csak a $\vec{k} = 0$ -hoz tartozó normálrezgései lehetnek megengedettek. Ezen a tételen alapul, hogy a fundamentális átmenetekre vonatkozó infravörös és Raman kiválasztási szabályokat faktorcsoport-analízissel lehet

meghatározni, más szóval az, hogy az infravörös és a Raman-színképek szempontjából érdekes rezgéseket az elemi cella szabadsági fokaira felírható teljes irreducibilis reprezentáció jellemzi.

A kristályban lejátszódó fundamentális átmenetet kvantummechanikai szempontból úgy lehet tekinteni, hogy a kristályban egy $h\nu$ energiájú, $h\vec{k}$ impulzusú kvázirészecske, egy fonon jött létre. A fonon hordozza a gerjesztett normálrezgés jellemzőit: a frekvenciát, a \vec{k} hullámvektort, a szimmetriát, a transzverzális vagy longitudinális, optikai, ill. akusztikai (TO, LO, TA, LA) jelleget, az infravörös, ill. Raman-aktivitást. Molekulakristályokban belső fononok, rotációs, ill. translációs rácsfononok jöhetnek létre. A fonon frekvenciájának (azaz a kristály normálfrekvenciájának) \vec{k} -tól való függését nevezzük fonondiszperzióknak.

Mivel a kiválasztási szabályok szerint infravörös és Raman-mérésekkel csak a $\vec{k} = 0$ -hoz tartozó fononokat lehet észlelni, látszólag ezek a mérések nem alkalmasak a fonondiszperzió tanulmányozására. Az infravörös abszorpció során létrejövő fonon \vec{k} vektora valójában az elnyelt fononéval egyenlő, a Raman-szórásban keletkező fonon hullámszámvektorát pedig a beeső és a szórt fonon \vec{k}_i , ill. \vec{k}_s hullámszámvektora határozza meg a

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s + \vec{k} \quad (1)$$

vektoregyenlet szerint, azaz derékszögű Raman-szórásban $|\vec{k}| 10^4 \text{ cm}^{-1}$ nagyságrendű. Az optikai spektroszkópiai módszerekkel vizsgált fononok \vec{k} vektora tehát közel esik a Brillouin-zóna centrumához, így a kiválasztási szabályok szempontjából nullának tekinthető, a faktorcsoport-analízis szerint aktív rezgésmódok megjelenhetnek a kristály spektrumaiban. A fonondiszperzió szempontjából viszont \vec{k} ezekben a mérésekben sem vehető nullának.

Az infravörös és Raman-színképekben a poláris fononoknak van diszperziója. Frekvenciájuk függ \vec{k} nagyságától (polaritondiszperzió) és \vec{k} irányától (anguláris diszperzió). A jelenséget a fonon- és a fotonállapotok kölcsönhatása okozza. A kölcsönhatás további következménye a TO-LO felhasadás, amelyet úgy lehet interpretálni, hogy a fotonokkal csak a transzverzális fononok lépnek kölcsönhatásba, a longitudinálisok nem.

A poláris fononokra jellemző effektusok eltérő módon nyilvánulnak meg köbös, egytengelyű és kéttengelyű kristályokban. Köbös kristályokban a poláris fononok TO-LO felhasadást mutatnak, a TO fononok polaritondiszperziót is, anguláris diszperzió viszont nincs. Egytengelyű kristályokban ordinárius és extraordinárius poláris fononokat lehet megkülönböztetni. Az ordinárius fo-

nonok $E(TO)$ jellegűek és csak polaritondiszperzióra képesek. Az extraordinárius fononok $TO-LO$ felhasadást, anguláris diszperziót és polaritondiszperziót is produkálnak. A kéttengelyű kristályok poláris fononjain mindhárom jellegzetesség megfigyelhető.

A fonondiszperzió és a $TO-LO$ felhasadás tanulmányozásában a Raman-spektroszkópiai módszerek hatásosabbnak bizonyultak az infravörösénél. A $TO-LO$ felhasadást és az anguláris diszperziót derékszögű Raman-szórással is lehet vizsgálni. A polaritondiszperziót előreszórással lehet tanulmányozni a $|\vec{k}| \sim 10^2 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ tartományban.

A trioxán kristály polarizált Raman-színképei. Kiválasztási szabályok

A trioxán kristály szerkezetére vonatkozó adatokat Busetti és munkatársai [17] közleményéből vettem. A kristály trigonális, az $R3c - C_{3V}^6$ tércsoportba tartozik. A fundamentális elemi cellában két molekula foglal helyet. C_3 tengelyük közös és párhuzamos a kristály z tengelyével. A két molekula úgy hozható egymással fedésbe, ha az egyiket a C_3 tengely mentén $48^\circ 35'$ -cel elforgatjuk, majd $\frac{1}{2}c$ távolsággal eltoljuk. Bár a molekulák C_3 szituszimetriájú pontokon ülnek, C_{3V} szimetriájuk nem torzul észrevehető mértékben.

A kristályszerkezet birtokában korrelációs módszerrel [18] elvégeztem a trioxán faktorcsoporthatározást. Az analízis eredményeit az 1. táblázatban foglaltam össze. A táblázat felső része az ún. korrelációs táblázat, amelyből levolvasható, hogy a kristályrezgések hogyan származtathatók le a szabad molekula rezgési, forgási és translációs szabadsági fokokaiból. Ez alatt tüntettem fel a kristályrezgések irreducibilis reprezentációját, a molekula-kristályoknál szokásos módon felbontva belső rezgések, (optikai) translációs rácsrezgések, rotációs rácsrezgések és akusztikus rezgések reprezentációira.

A tíz A_1 , a tíz A_2 és a 20E szimetriájú belsőrezgés a korrelációs táblázat szerint úgy jön létre, hogy a kristályban a molekula normálrezgései korrelációs felhasadást szenvednek. (A korrelációs vagy Davidov-felhasadás abból ered, hogy az egy fundamentális elemi cellában lévő molekulák azonos frekvenciájú normálrezgései különböző fázisokkal csatolódnak.) A molekula minden A_1 rezgése egy A_1 és egy A_2 kristályrezgéssé hasad fel, de mivel az A_2 kristályrezgések infravörös és Raman-inaktívok, a felhasadást nem lehet észlelni. A molekula inaktív A_2 vibrációiból is egy-egy A_1 és A_2 kristály-

1. táblázat

Az 1,3-5-trioxán kristály korrelációs táblázata és $\vec{k} = 0$ -hoz tartozó normálrezgéseinek irreducibilis reprezentációi*

Molekula	Kristály (tércsoport: $R\bar{3}c$, $z = 2$)	
C_{3V} pontcsoport	C_3 szituszcsoport	C_{3V} faktorcsoport
$A_1 \{ 7V, T_z \}$ $A_2 \{ 3V, R_z \}$ $E \left\{ \begin{array}{l} 10V, (T_x, T_y) \\ (R_x, R_y) \end{array} \right\}$	$A \{ 10V, T_z, R_z \}$ $E \left\{ \begin{array}{l} 10V, (T_x, T_y) \\ (R_x, R_y) \end{array} \right\}$	$A_1 \{ 10V, T_z^{ak}, R_z \}$ $A_2 \{ 10V, T_z, R_z \}$ $E \left\{ \begin{array}{l} 20V, (T_x, T_y) \\ (T_x, T_y)^{ak}, 2(R_x, R_y) \end{array} \right\}$
$\Gamma_V = 7A_1 + 3A_2 + 10E$		$\Gamma_V = 10A_1 + 10A_2 + 20E$ $\Gamma_T = 1A_2 + 1E$ $\Gamma_R = 1A_1 + 1A_2 + 2E$ $\Gamma_T^{ak} = 1A_1 + 1E$

*V, T és R az első két oszlopban a molekula vibrációs, translációs és rotációs szabadsági fokait jelöli, az utolsó oszlopban a megfelelő kristályrezgéseket, tehát V belső rezgéseket, T translációs, R pedig rotációs rácsrezgéseket. A kristályrezgések közül az ak indexűek akusztikusak, a többi optikai. Az aláhúzott reprezentációk infravörös és Raman-aktívak, a többi mindkét spektrumon inaktív.

rezgés keletkezik, amelyek közül az A_1 szimmetriájúak elvileg megjelenhetnek a kristály infravörös és Raman-spektrumában. Végül mindegyik E rezgésmód a kristálytér hatására két, szintén E szimmetriájú infravörös és Raman-aktív rezgésre hasad fel.

A rácsrezgések tartományában mindössze egy A_1 és három E szimmetriájú fonon sávja várható, közülük az egyik E fonon tartozik translációs, a többi rotációs rácsrezgéshez.

A Raman-színképben megjelenő valamennyi belső- és rácsrezgés A_1 vagy E szimmetriájú, tehát infravörös-aktív, poláris rezgés. A derékszögű szórással

mért Raman-spektrumban a kristály minden normálrezgésének lehet TO-LO felhasadása, ill. anguláris diszperziója, mégpedig az egytengelyű kristályokra jellemző módon [1]. Minden A_1 kristályrezgésnek egy extraordinárius fonon felel meg, amely $A_1(LO)$ sajátosságú, ha \vec{k} vektora párhuzamos a z tengellyel, $A_1(TO)$ tulajdonságú, ha \vec{k} vektora a z tengelyre merőleges síkban helyezkedik el, és ferde (átmenti A_1-E szimmetriájú és TO-LO jellegű), ha \vec{k} valamilyen más, általános irányba mutat. Az E kristályrezgések mindegyikéhez két fonon rendelhető: egy E(TO) ordinárius és egy extraordinárius, amely E(TO) sajátosságú, tehát egybeesik az ordináriussal, ha \vec{k} vektora párhuzamos z-vel, E(LO) jellegű, ha \vec{k} merőleges z-re és ferde, ha \vec{k} egyéb irányba mutat. A TO-LO felhasadás következtében az azonos normálrezgésből származó $A_1(TO)$ és $A_1(LO)$, ill. E(TO) és E(LO) modulusok frekvenciái különböznek. Az anguláris diszperziót egytengelyű kristályok esetén úgy szokták megadni, hogy az extraordinárius fononok frekvenciáját a \vec{k} vektor és a z tengely által bezárt θ szög függvényében ábrázolják. Míg θ 0-tól $\pi/2$ -re változik, a frekvenciák fokozatosan eltolódnak az $A_1(LO)$ és az E(TO) modulusoknak megfelelő értékekről az $A_1(TO)$ és E(LO) modulusokhoz tartozó értékekre.

Elvileg nemcsak az $A_1(LO) \longrightarrow A_1(TO)$ és $E(TO) \longrightarrow E(LO)$ típusú diszperziós görbékre, hanem $A_1(LO) \longrightarrow E(LO)$ és $E(TO) \longrightarrow A_1(TO)$ jellegűekre is számítani kell, bár az utóbbiak ionkristályokban valószínűbbek, mivel nagyobbak a TO-LO sajátosságot meghatározó elektrosztatikus erők.

A kristályok polarizált Raman-színképében megjelenő fononok szimmetriája és TO-LO sajátossága a mérésre jellemző négy iránytól függ: a beeső és a szórt fény terjedési irányától (i, ill. s), továbbá a beeső és szórt fény rezgési irányától (a, ill. p, utalva arra, hogy ezeket az analizátor, ill. a polarizátor állása határozza meg). A négy irányt Porto [19] nyomán $i(a,p)s$ formában szokták megadni.

A trioxán polarizált Raman-színképében A_1 , ill. E szimmetriájú fononok megjelenésére akkor számíthatunk, ha a C_{3v}^6 szimmetriájú elemi cella A_1 , ill. E polarizálhatósági tenzorának (a,p) eleme nem zérus. A polarizálhatósági tenzorok alakja [20]:

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{pmatrix} a & . & . \\ . & a & . \\ . & . & b \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} c & . & . \\ . & -c & d \\ . & d & . \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} . & -c & -d \\ -c & . & . \\ -d & . & . \end{pmatrix} \\
 A_1(z) & E(y) & E(-x)
 \end{array}$$

A spektrumban észlelt fononok TO-LO sajátsága attól függ, hogy a mérés során a \vec{k} vektor milyen irányt zárt be a fonon polarizációjának irányával, amely A_1 fononoknál párhuzamos a főtengellyel, E típusúaknál merőleges rá. A \vec{k} vektor irányát az (1) egyenletből lehet meghatározni, tehát az i és az s irányoktól függ. Mivel a mérések során 514,5 nm hullámhosszú fényt használtunk, $|\vec{k}_i| \approx |\vec{k}_s|$, és \vec{k} az i és az s iránnyal egyaránt közelítőleg $\pi/4$ szöget zárt be.

A többfonon-folyamatokra (kombinációk és felhangok gerjesztésére) vonatkozó pontos kiválasztási szabályok levezetéséhez az elemi cella geometriáján kívül ismerni kell az ún. többfonon-állapotsűrűség függvényeket. Mivel a trioxán kristálynak ezek a függvényei nem ismeretesek, csak különböző feltételezéseken alapuló kiválasztási szabályokat vezethetünk le. Ilyen feltevés lehet, hogy a kristály színekében ugyanazok a felhangok, ill. kombinációk megengedettek, mint a molekula spektrumában. A C_{3v} pontcsoportba tartozó molekulák biner kombinációinak szimmetriája: $A_1A_1 \longrightarrow A_1$, $A_1A_2 \longrightarrow A_2$, $A_2A_2 \longrightarrow A_1$, $A_1E \longrightarrow E$, $A_2E \longrightarrow E$, $EE \longrightarrow A_1 + A_2 + E$; a második felhangok szimmetriája: $A_1^2 \longrightarrow A_1$, $A_2^2 \longrightarrow A_1$, $E^2 \longrightarrow A_1 + E$ [21]. Tehát valamennyi második felhang és — az A_1A_2 típusúak kivételével — valamennyi biner kombináció megengedettnek számít. Egy másik gyakran használt feltevés, hogy a $\vec{k} = 0$ megszorítás a felhangokra és kombinációkra is érvényes, tehát az elemi cella $\vec{k} = 0$ -hoz tartozó normálrezgéseinek felhangjai és kombinációi jelenhetnek meg a színekben. Ez az előzőekben felírt kiválasztási szabályokban csak annyi változást okoz, hogy a molekula normálrezgéseinek A_1A_2 típusú kombinációi A_1 szimmetriájú, megengedett kombinációs sávot is adhatnak.

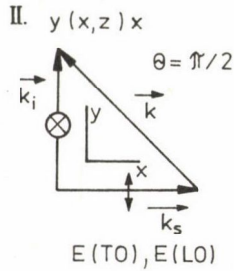
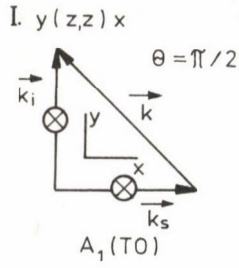
A színeképek értékelése

A kristálynövesztést és a Raman-mérések kísérleti vonatkozásait [9]-ben részletesen leírtuk.

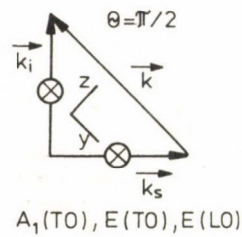
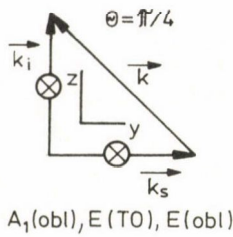
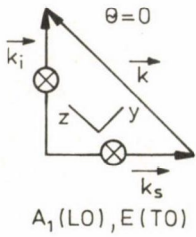
A trioxán kristályról négy sorozat Raman-színeképet vettünk fel. A mérési elrendezéseket jellemző szórási diagramokat az 1. ábra mutatja. Az ábrán feltüntettem a mért színeképekre vonatkozó kiválasztási szabályokat is.

Az I. és II. sorozat spektrumainak felvétele során az i és az s irányok merőlegesek voltak a z tengelyre, az egyes pozíciók a z tengely körüli elforgatás mértékében különböztek. Így e két sorozat valamennyi színeképe $\theta = \pi/2$ -höz tartozik, tehát nem alkalmasak az anguláris diszperzió mérésére. Ezeket a színeképeket arra használtuk, hogy az A_1 és az E rezgéseket szétválasszuk.

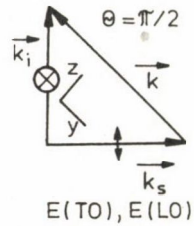
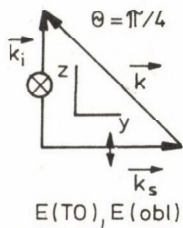
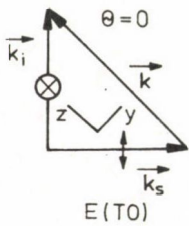
Az anguláris diszperzió mérésére a III. és IV. sorozat spektrumai szolgáltak. Ezeknek a sorozatoknak az első színeképet $\theta = 0$ -nál vettük fel, majd



III. $(-\alpha y + \beta z)(x, x)(\alpha y + \beta z)$



IV. $(\alpha y + \beta z)(x, -\alpha y + \beta z)(\alpha y + \beta z)$



$$\alpha = \sin(\theta - \pi/4), \quad \beta = \cos(\theta - \pi/4)$$

1. ábra. A Raman mérések szórési diagramjai

a kristályt egy z-re merőleges tengely körül elforgatva $\pi/12$ -nként újabb spektrumokat mértünk, az utolsót $\theta = \pi/2$ -nél.

A várakozásnak megfelelően az I. sorozat spektrumai között nem találtunk semmilyen lényeges különbséget. Ugyanerre a következtetésre jutottunk a II. sorozat színeképeinek összehasonlítása során. A III. sorozat spektrumai között, valamint a IV. sorozat színeképei között viszont jelentős eltéréseket találtunk, amelyeket a TO-LO felhasadás, ill. az anguláris diszperzió okozott.

Az I. és a II. sorozat egy-egy színeképében észlelt sávoknak, továbbá a III. és a IV. sorozat $\theta = 0$, $\pi/4$ és $\pi/2$ -höz tartozó színeképeiben található sávoknak a frekvenciáját és relatív intenzitását a 2. táblázat tartalmazza. Ugyanabban a táblázatban feltüntettem a javasolt asszignációkat is. A táblázatból azonnal kitűnik, hogy az extraordinárius fononok $A_1(LO) \longrightarrow A_1(TO)$ és $E(TO) \longrightarrow E(LO)$ típusú diszperziós görbéket produkáltak.

Belső rezgések

A belső rezgésekhez tartozó sávok többsége a színeképek 300 és 1500 cm^{-1} közötti részében helyezkedik el. Ebben a tartományban csak kevés többfonon-sáv tűnik fel, a rácsrezgések pedig jóval 2300 cm^{-1} alá esnek, így az eltolódások és a felhasadások ellenére megbízhatóan meg lehetett állapítani, hogy az egyes belső rezgések a molekula melyik normálrezgésével kapcsolatosak. További belső rezgéseket találunk a 2700 cm^{-1} feletti tartományban, ezek a molekulák két A_1 és két E szimmetriájú CH vegyértékrezgéséből származnak. Bár ebben a tartományban már számos többfonon-sáv is megjelenik, az intenzitás és a polarizáció figyelembevételével végül a két A_1 és az egyik E szimmetriájú molekularezgésnek megfelelő sávot sikerült a színeképekben azonosítani.

A molekula két A_1 és három A_2 normálrezgéséből a korrelációs táblázat szerint tíz A_1 (és tíz inaktív A_2) belső rezgés származik, amelyek gerjesztése során kvázi A_1 szimmetriájú extraordinárius fononok jönnek létre. Az A_1 belső rezgések az I. és a III. sorozat spektrumaiban megengedettek. Ezekben a színeképekben azonban csak a molekula hat A_1 normálrezgésének megfelelő sávot lehetett azonosítani, nem jelent meg az 1234 cm^{-1} -es A_1 és a három A_2 normálrezgés, az I. sorozat színeképeiben a 752 cm^{-1} -es rezgés sem. Ha megnézzük a frekvenciák θ függését, megállapítható, hogy a molekula 467 és 978 cm^{-1} normálfrekvenciáin a kristályban jelentős mértékű TO-LO felhasadás (és természetesen egyúttal anguláris diszperzió is) észlelhető. A kiválasztási

szabályokkal látszólag ellentétben ez a két rezgés, továbbá a 752 és a 2790 cm^{-1} frekvenciájú a IV. sorozat színeiben is megtalálható. A $\theta = 0$ -hoz és a $\theta = \pi/2$ -höz tartozó spektrumban csak kis intenzitással, $\theta = \pi/4$ -nél viszont közepes vagy erős sávot adnak. A jelenség feltehetően összefügg azzal, hogy a ferde fononoknak nemcsak a TO-LO jellege, hanem a szimmetriája is kevert jellegű.

A molekula tíz E szimmetriájú normálrezgéséből Davidov-felhasadás folytán húsz belső rezgés keletkezik. Ezek mindegyikéből a fonon-foton kölcsönhatás miatt egy E(TO) ordinárius és egy kvázi E szimmetriájú extraordinárius fonon származik. $\theta = 0$ -nál az extraordinárius fononok degeneráltak az ordináriusokkal, így az ilyen pozíciókban mért színeikben a molekula minden E normálrezgéséhez csak két sáv tartozhat, a θ más értékei mellett felvett spektrumokban viszont akár négy is. Az E típusú belső rezgések a II., a III. és a IV. sorozat színeiben megengedettek. A három sorozathoz tartozó minden egyes színképben — különböző mértékben felhasadva — a molekula kilenc E szimmetriájú normálrezgését lehetett felismerni. A tizedik a már említett CH vegyértékrezgés, amelyet a molekula spektrumában sem sikerült megbízhatóan azonosítani [10].

A molekula kilenc felismerhető E típusú normálrezgése közül hét a színek egy részében több komponensre bomlik. A felhasadás jellegére abból lehet következtetni, hogy milyen módon változik a sáv θ függvényében.

Davidov-felhasadásra utal az, ha a rezgés helyén a színeikben dubletet találunk, amely nem toódik el jellegzetesen, ha θ változik. Így viselkedik az 1305 és a 305 cm^{-1} -es normálrezgés sávja.

A TO-LO felhasadást szenvedett E normálrezgések $\theta = \pi/2$ -nél dubletként jelennek meg. θ -t csökkentve az egyik sáv helye — az ordinárius fononé — nem változik, a másik sáv viszont — az extraordinárius fononé — fokozatosan közelít az ordinárius fonon sávjához, végül $\theta = 0$ -nál teljesen beleolvad. Ez figyelhető meg a molekula 525 és 1071 cm^{-1} -es rezgéseivel kapcsolatban.

Az 1178 cm^{-1} frekvenciájú normálrezgés a III. sorozat $\theta = \pi/2$ -höz tartozó színképében hármasszerűen jelenik meg. A többi spektrum segítségével igazolható, hogy az 1158 és az 1180 cm^{-1} -es csúcsok egy összetartozó E(TO) - E(LO) rezgéspárhoz rendelhetők. Az 1152 cm^{-1} -es sáv valószínűleg ugyanannak a normálrezgésnek a Davidov-felhasadásából származik. Ennek a Davidov-komponensnek a TO-LO felhasadását nem észleltük.

A 944 cm^{-1} -es normálrezgésnek a kristály színképében két θ -tól független frekvenciájú sáv felel meg, 915, ill. 926 cm^{-1} -nél, található ezenkívül egy vándorló sáv, amely $\theta = 0$ -nál a 915 cm^{-1} -es, $\theta = \pi/2$ -nél a 926 cm^{-1} -es sávba

Az 1,3,5-trioxán kristály polarizált

A sávok frekvenciája (cm ⁻¹)				
I.	II.	III.		
$\theta = \pi/2$	$\theta = \pi/2$	$\theta = 0$	$\theta = \pi/4$	$\theta = \pi/2$
	3032 e	3034 e	3035 ie	3035 ie
2995 k		2990 igy		2990 igy
	2970 gy			
2953 e				
2887 ie	2880 igy	2887 k	2887 k	2887 k
2853 k		2852 gy	2854 igy	2852 igy
2810 ie		2810 gy	2809 gy	2810 gy
		2780 igy	2779 igy	2780 igy
2758 k		2758 igy	2758 igy	2760 igy
2717 k				
1489 k		1490 gy	1491 gy	1491 gy
1480 igy	1481 e	1480 e	1480 e	1479 e
		1477 e		
	1417 k	1417 e	1417 e	1417 e
1316 gy	1317 e	1316 v	1316 v	1316 v
	1312 v	1312 e	1312 e	1312 e
	1179 k			1180 gy
		1157 k	1158 k	1158 k
			1152 igy	1152 gy
	1072 e		1071 igy	1074 igy
	1064 k	1065 k	1066 gy	1066 gy
	1048 k	1049 gy	1048 gy	1050 gy
				968 gy
950 e		968 ie	958 ie	949 ie
	926 gy	926 e	926 e	926 e
			921 k	
	915 gy	915 gy	915 v	915 gy
		753 gy	755 gy	755 v
		745 e	745 e	746 e
		738 v	739 v	737 v

táblázat

Raman-színképeinek adatai

ben) és intenzitása*

IV.			Asszignáció**
$\theta = 0$	$\theta = \pi/4$	$\theta = \pi/2$	
3035 ie	3033 e	3032 ie	E_o, E_e (3030 E) t ($2 \times 1495 A_1^2$)
		2970 gy	t ($1495 + 1481 A_1 E$) t ($2 \times 1481 E^2$)
2881 gy	2886 k	2883 igy	A_{1e} (2852 A_1)
	2810 k		A_{1e} (2790 A_1)
2780 igy	2778 gy	2778 igy	t ($1481 + 1305 EE$) t ($2 \times 1383 A_2^2$) t ($1495 + 1234 A_1 A_1$)
	2756 igy		A_{1e} (1495 A_1)
1480 ie	1480 e	1478 e	E_o, E_e } (1481 E) E_o, E_e }
	1475 e	1444 igy	
1417 e	1415 e	1414 e	E_o, E_e (1410 E)
1317 e	1314 v	1316 ie	E_o, E_e } (1305 E) E_o, E_e }
1312 e	1312 e	1312 v	
	1165 k	1180 gy	E_e } (1178 E) E_o, E_e }
1159 e	1158 e	1159 e	E_o, E_e } (1071 E) E_e }
1065 k	1063 k	1066 k	E_o } (1071 E) E_o }
1050 k	1050 k	1048 k	t ($752 + 305 A_1 E$) t ($2 \times 525 E^2$)
968 k	958 ie	950 gy	A_{1e} (978 A_1)
926 e	925 ie	925 e	E_o, E_e } (944 E) E_e }
916 gy	916 gy	916 k	E_o }
	755 k		
745 igy	745 e	745 igy	A_{1e} (752 A_1)

A sávok frekvenciája (cm ⁻¹)				
I.	II.	III.		
$\theta = \pi/2$	$\theta = \pi/2$	$\theta = 0$	$\theta = \pi/4$	$\theta = \pi/2$
618 gy		618 igy	619 igy	618 igy
	524 k			524 gy
	520 k	518 e	518 e	519 k
475 gy		484 e	480 k	475 k
		312 e	312 e	312 e
	307 k		309 k	309 k
	82 k	83 e	83 e	82 e
	57 ie	57 gy	58 gy	57 gy

*ie igen erős, e erős, k közepes, gy gyenge, igy igen gyenge sávot jelent.

**E₀ ordinárius fonont, E_e és A_{1e} a kristály A₁, ill. E szimmetriájú normálrezgéseinek megfelelő extraordinárius fonont, t többfonon-átmenetet jelöl. Zárójelben a molekula azon normálrezgése, translációja, ill rotációja van feltüntetve, amelyből a kristályrezgés származik. A molekula normálrezgéseinek frekvenciáit Kobayashi és munkatársai [10] dolgozatából vettem. Az infravörös gőzszínképben észlelt frekvenciák, kivéve a 305 cm⁻¹-es E és a három A₂ rezgést, amelyek csak az infravörös kristállyspektrumban jelentek meg.

olvad bele. A két konstans helyzetű sáv feltehetően a normálrezgés két Davidov-komponenséhez tartozik, mindkettő megfelel egy E(TO) rezgés frekvenciájának, ezenkívül a 926 cm⁻¹-es sáv $\theta = \pi/2$ -nél magába olvasztja a 915 cm⁻¹-es E(TO) rezgés E(LO) párjának sávját is. A 926 cm⁻¹-es E(TO) rezgés E(LO) párját nem sikerült a színképekben felfedezni.

A molekula 1481 cm⁻¹-es rezgése egyes kristály színképekben dublettként jelenik meg. Mivel a felhasadást $\theta = \pi/2$ -nél nem lehet észlelni, valószínűleg Davidov-felhasadásról van szó.

Az egyes molekuláris rezgések TO-LO, ill. Davidov-felhasadását illetően Kobayashi is hasonló következtetésekre jutott [14]. Nemcsak a szobahőmérsékleten, hanem 40 K-en is felvette a kristály színképeit. Az alacsony

folytatása

ben) és intenzitása [*]			Asszignáció ^{**}
IV.			
$\theta = 0$	$\theta = \pi/4$	$\theta = \pi/2$	
	616 igy		t ($2 \times 305 E^2$)
	523 k	524 k	E_e } (525 E)
517 ie	517 ie	517 gy	E_o }
487 igy	480 k	477 igy	A_{1e} ($467 A_1$)
312 e	312 e	312 k	E_o, E_e } (305 E)
308 e	308 k	309 k	E_o, E_e }
82 e	83 e	83 ie	E_o, E_e 2(R_x, R_y)
57 ie	56 gy	57 e	E_o, E_e (T_x, T_y)

hőmérsékletű spektrumban a legjelentősebb eltérés az volt, hogy az 1410 cm^{-1} normálrezgésnek megfelelő sávnak is volt Davidov-felhasadása.

Rácsrezgések

A rácsrezgések területén a mi színekpeinkben csak két E szimmetriájú rezgés sávját észleltünk, 57, ill. 83 cm^{-1} -nél. Egyik sávnál sem tudtunk kimutatni TO-LO felhasadást. Thomas szerint a kisebb frekvenciájú sávnak van egy válla 64 cm^{-1} -nél [12]. A Raman-színekpben megjelenő rácsrezgéseket Kobayashi [11], Thomas [12], valamint Bernstein és Lal [13] is megpróbálták asszignálni, és egymásnak ellentmondó eredményekre jutottak.

Kobayashi új cikkében [15] közli a kristály 110 K -en felvett polarizált távoli infravörös színekpének adatait. Ebben a színekpben megjelenik mindhárom E típusú rácsrezgés sávja $65, 90$ és 95 cm^{-1} -nél, valamint az A_1 rácsrezgés sávja is 70 cm^{-1} -nél. A sávok asszignációját Kobayashi nem adja meg, pedig ez elég kézenfekvőnek látszik.

A faktorcsoport-analízis szerint (ld. 1. táblázat), az egyetlen A_1 rácsrezgés a molekulák C_3 tengelye körüli R_z librációnak felel meg. Mivel az $I_x = I_y$ főtehetetlenségi nyomaték jóval kisebb, mint I_z ($I_x = I_y = 1,62 \cdot 10^{-45} \text{ kg m}^2$, $I_z = 2,91 \cdot 10^{-45} \text{ kg m}^2$ [10]), az (R_x, R_y) rotációs rácsrezgések frekvenciájának nagyobbak kell lennie, mint az R_z -é.

A 90 és 95 cm^{-1} sávok tehát az (R_x, R_y) típusú rácsrezgésekhez tartoznak, a 65 cm^{-1} -es frekvencia pedig (T_x, T_y) translációs rácsrezgéshez.

Figyelembe véve azt, hogy a hőmérséklet csökkenésével a rácsrezgések frekvenciája nő, a mi Raman-színképünkben észlelt 58 cm^{-1} -es sáv a (T_x, T_y) translációs rácsrezgéshez rendelhető. A 83 cm^{-1} -es sávban pedig a két (R_x, R_y) rotációs rácsrezgés sávjai olvadnak össze. Kobayashi mérései szerint [15] mindkét sáv alacsony hőmérsékleten felhasad, az 58 cm^{-1} -es sávnál a TO-LO felhasadásra jellemző viselkedést is sikerült kimutatni. Az A_1 szimmetriájú rácsrezgést a Raman-spektrumban eddig nem sikerült észlelni.

Többfonon-sávok

A spektrumokban megjelenő többfonon-sávok nagy részéhez lehetett egy vagy két olyan biner kombinációt vagy második felhangot rendelni, amely összhangban van a $\vec{k} = 0$ feltételből levezetett kiválasztási szabályokkal. A 2. táblázatban ezeket az asszignációkat tüntettem fel.

Ezúton is szeretném megköszönni Salvatore Califano professzornak és dr. Emilio Castelluccinak, hogy olaszországi tanulmányutam során munkámat önzetlenül támogatták.

ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk során felvetettük egy egytengelyű molekulakristály, az 1,3,5-trioxán kristály Raman-színképét, a kristályt különböző fonon-hullámszámvektor irányoknak megfelelő pozíciókba helyezve. Néhány belső rezgésnél anguláris diszperziót tapasztaltunk, amelyről [9]-ben számoltunk be. A jelen közlemény a spektrumok részletes asszignációját tartalmazza.

A belső rezgésekhez tartozó sávokkal kapcsolatban megállapítottuk, hogy a molekula legtöbb A_1 és E szimmetriájú rezgése megjelenik a kristály színképében, míg az A_2 speciesbe tartozók közül egy sem. A molekula két A_1 és négy E rezgésénél lehetett TO-LO felhasadást egyértelműen kimutatni, ezek közül két E rezgés esetében a TO-LO felhasadás Davidov-felhasadással kombinálódott. További három E rezgés csak Davidov-felhasadást mutatott. A rácsrezgések tartományában két sávot észleltünk, közülük a 83 cm^{-1} -nél lévő feltehetően két (R_x, R_y) rotációs, az 57 cm^{-1} -nél fekvő egy (T_x, T_y) translációs rácsrezgéshez tartozik.

SUMMARY

Raman spectra of a 1,3,5-trioxane single crystal, a uniaxial molecular crystal, have been measured at different phonon wave vector directions. The observation of the angular dispersion of some internal modes has been reported in Ref. [9]. In the present paper a detailed assignment of the spectra is given.

In the internal vibration region of the spectra most of the A_1 and E modes of the molecule could be identified while no A_2 mode appeared. Two A_1 and four E modes of the molecule gave a clearly detectable TO-LO splitting and, of these, for two E modes the TO-LO splitting was combined with correlation one. Three E modes showed only correlation splitting. In the lattice vibration region the band at 83 cm^{-1} was assigned to two (R_x, R_y) rotatory modes, the one at 57 cm^{-1} to (T_x, T_y) translatory mode.

IRODALOM

1. Claus, R., Merten, L., Brandmüller, J.: Light Scattering by Phonon-Polaritons, Springer-Verlag, Berlin 1975.
2. Parker, M. A., Eggers, D. F.: J. Chem. Phys. 45, 4354 (1966).
3. McKean, D. C.: J. Chem. Phys. 52, 6451 (1970).
4. Yamada, H., Kimoto, A., Sannabe, K.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 1453 (1971).
5. McLachlan, R. D., Carter, V. B.: Spectrochim. Acta 27A, 853 (1971).
6. Friedrich, H. B., Carlson, R. E.: J. Chem. Phys. 53, 4441 (1970).
7. Bobrov, A. V., Mathieu, J. P., Poulet, H.: J. Raman Spectrosc. 2, 381 (1974).
8. Bobrov, A. V., Krauzman, M.: J. Raman Spectrosc. 1, 365 (1973).
9. Kubinyi, M., Castellucci, E.: J. Raman Spectrosc. 10, 126 (1981).
10. Kobayashi, M., Iwamoto, R., Tadakoro, H.: J. Chem. Phys. 44, 922 (1966).
11. Kobayashi, M.: J. Chem. Phys. 66, 32 (1977).
12. Thomas, D. M.: J. Raman Spectrosc. 6, 169 (1977).
13. Bernstein, E. R., Lal, B. B.: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 58, 95 (1980).
14. Kobayashi, M.: J. Chem. Phys. 76, 1187 (1982).
15. Kobayashi, M., Furumi, K.: J. Chem. Phys. 76, 4725 (1982).
16. Decius, J. C., Hexter, R. M.: Molecular Vibrations in Crystals, McGraw Hill Inc., New York, 1977.
17. Busetti, V., Mammi, M., Carazzolo, G.: Z. Kristallogr. 119, 310 (1964).

18. Fateley, W. G., Dollish, F. R., McDevitt, N. T., Bentley, F. F.: Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method, Wiley-Interscience, New York 1972.
19. Damen, T. C., Porto, S. P. S., Tell, B.: Phys. Rev. 142, 570 (1960).
20. Turrel, G.: Infrared and Raman Spectra of Crystal, Academic Press, London 1972.
21. Herzberg, G.: Molekula-színképek és molekulaszervezet II., Többatomos molekulák infravörös és Raman-színképe, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1959.

FÁZISOS SPEKTRUMOK A 2D NMR SPEKTROSKÓPIÁBAN

PELCZER ISTVÁN

(EGIS Gyógyszergyár Szerkezetkutatási Osztály, Budapest)

A kétdimenziós NMR spektroszkópia szűkebb értelmezés szerint olyan NMR kísérlet, amelyben két független idő-változó szerepel, illetve amelyben a detektált jel mindkét idő-paraméter szerinti Fourier transzformációjával nyerhetjük a mindkét irányban frekvencia dimenziójú 2D spektrumot [1]. A két(sok-)dimenziós spektroszkópia elvei ugyan jóval tágabb körben érvényesek [2, 3, 4], a továbbiakban ezt a szűkebb értelmezést használjuk [3, 5, 6].

A kétdimenziós NMR spektroszkópia az elmúlt kb. fél évtized alatt vált igazán széles körben használt, nagy hatású eszközzé, új szintre emelve az NMR spektroszkópia alkalmazhatóságát a szerkezetkutatásban [7—11].

A 2D NMR kísérlet négy szakaszra bontható [7]:

előkészítés	—	kifejlődés	—	keverés	—	detektálás
(preparáció)		(evolúció)		(mixing)		
(T_d)		t_1		τ_m		t_2

Az előkészítő szakasz általában relaxációs szünetet jelent, amely alatt a spinrendszer egyensúlyi állapotba jut. A kifejlődési szakaszt általában gerjesztő pulzus(sorozat) nyitja, amely után következik a t_1 idő, amely alatt a spinrendszer a megfelelő időfüggő Hamilton operátor szerint változik. A keverési szakasz pulzus(ok)ból és rögzített várakozási időkből állhat, de a kísérlet típusától függően teljesen hiányozhat is a szekvenciából. A kifejlődési és keverési szakasz egymásba is illeszkedhet. A detektálási szakaszban szokásos módon figyeljük a transzverzális mágnesezettség időbeli (t_2 szerinti) változását.

A t_2 időben detektálható jelek tartalmazzák a t_1 időben bekövetkezett modulációt is, ami a kísérlet jellegétől függően lehet amplitúdó vagy/és fázismoduláció. A t_1 idő szisztematikus léptetésével sokszor megismételve a

kísérletet, kapjuk a 2D FID táblát, amelyen mindkét időparaméter szerint elvégezve a Fourier transzformációt [5], kapjuk a 2D spektrumot. Az általánosan elfogadott konvenció szerint a két dimenziót az időparaméterek sorrendjében jelöljük, tehát a szokásosan megfigyelt, s az 1D spektrumhoz hasonló frekvenciákat tartalmazó dimenziót "második"-nak, a csak közvetve megfigyelhető "első"-nek. Utóbbi esetleg 1D-ben nem is megfigyelhető frekvenciákat tartalmaz, mint például több-kvantum, illetve különbség-frekvenciákat. (Újabban ellenkező jelölésre is tettek javaslatot [12].)

A 2D NMR kísérletek három nagy csoportba oszthatók [7]:

- kémiai eltolódás (δ) korrelációk,
- 2D-J spektroszkópia,
- több-kvantum (MQ) korrelációk,

bár sokféle más felosztás is lehetséges [13].

A 2D adattábla Fourier transzformációja

A 2D adattábla Fourier transzformációját két egymást követő 1D transzformációként hajtjuk végre; először t_2 , majd arra merőlegesen t_1 szerint transzformálunk [3, 5].

Az 1D spektrumok komplexek, azaz két komponensre bonthatók; egyik a Fourier transzformáció koszinusz vagy reális részét, a másik a szinusz vagy képzetes részét képviseli. Előbbi az abszorpciós, utóbbi a diszperziós jeleket állítja elő. Az 1D NMR spektroszkópiában ritka kivétellel az abszorpciós jeleket használjuk az értékeléshez, amelyek Lorentz-típusú görbével írhatók le, de előfordul az abszolút érték (teljesítmény vagy energia), ritkán a diszperziós spektrum alkalmazása is [14].

A fázishibák korrekciója 1D-ben a reális és képzetes rész lineáris kombinációjával egyszerűen lehetséges [15].

A 2D spektrum a fentiekből következően négy komponensből áll: szinusz—szinusz, szinusz—koszinusz, koszinusz—szinusz és koszinusz—koszinusz kvadránsokból [3]. A fáziskorrekció lehetőségei több feltételtől függenek.

Amennyiben a t_1 idő alatt tiszta amplitúdó moduláció történik csak, akkor az első transzformáció után a spektrum reális részét különválasztva s transzformálva, a kapott kétszeresen transzformált spektrum reális része (kétszeres reális transzformáció [3, 5]) tiszta abszorpciós (mindkét irányban Lorentz típusú), a képzetes része tiszta diszperziós jelalakot ad. Az instrumentális, illetve méréstechnikai hibákból (pl. nem pontos pulzusok) eredő fázishibák a négy kvadráns lineáris kombinációjával [3], vagy vektor-

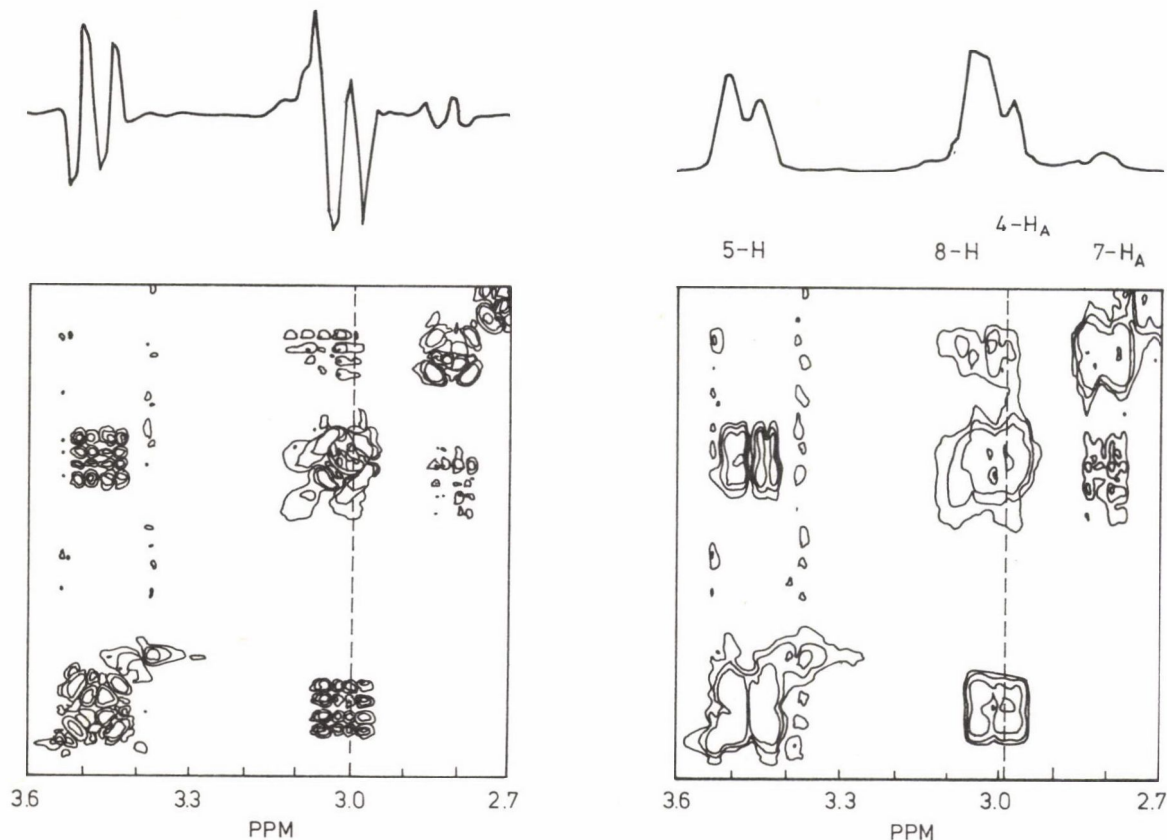
algebrai számítással korrigálhatók [16]. Tiszta amplitúdó moduláció esetén viszont a t_1 idő alatti precesszió irányára vonatkozóan nem kapunk információt, tehát az ω_1 dimenzióban nem tudjuk megkülönböztetni a frekvenciák előjelét. Ez összefügg azzal, hogy az amplitúdó moduláció fölfogható két ellentétes fázismoduláció kiegyenlítődéseként is.

Ha a transzformáció során nem szeparáljuk a fönti módon a reális részt, azaz t_1 szerint komplex Fourier transzformációt hajtunk végre, akkor a jelek minden esetben abszorpciós vagy diszperziós összetevők szuperpozíciói lesznek [3]. Ezt a jelalakot "csavart fázisú"-nak ("phase twisted") is szokták nevezni [5]. A csavart fázisú jelek a szokásos korrekciós eljárásokkal nem fázisolhatók tiszta abszorpciós jellé, bár érdemes megjegyezni, hogy a pontos rezonanciafrekvenciánál a koordinátatengelyekkel párhuzamos metszetek tiszta abszorpciós fázisúak [17] (ha más, közeli jelekkel való interferencia miatt torzulás nem lép föl). A "csavart fázisú" jelalak további hátránya, hogy a vetítés szögétől függően a projekciói kinullázódhatnak [18].

Amennyiben t_1 időparaméter szerint fázismoduláció (is) történik, a transzformált jel mindig abszorpciós és diszperziós összetevők szuperpozíciója, viszont tartalmazza a precesszió előjelére vonatkozó információt [5, 7, 19]. Ugyanez a helyzet, ha a fázismodulációt, így az előjelre vonatkozó információ előállításának lehetőségét a t_1 időben ellentétes rotációjú komponensek valamelyikének kiszűrésével [10, 20] biztosítjuk (ld. később).

A fáziskorrekció, illetve a tiszta fázisú spektrum előállításának fenti nehézségei miatt kezdetben a 2D spektrumok abszolút érték formában való előállítása volt általános [10, 21], aminek az is előnye az egyszerűbb kezelésmód mellett, hogy azonos mérési paraméterek esetén legkisebb a memória-igénye. Utóbbi azonban az NMR spektrométerek számítógépeinek memória-kapacitásának rohamos növekedésével [22] egyre kevésbé játszik szerepet.

A fázisos spektrumnak az abszolút érték változattal szemben több előnyös tulajdonsága van. Mindenekelőtt az utóbbi esetében a jelek esetleges ellentétes fázisából származó információ [23–26] teljesen elvész. Az eltérő fázis-tulajdonság különböző eredetű jelek, keresztcsúcsok azonosítását teheti lehetővé [25, 27]. A fázisos spektrum jelszélessége eleve kisebb, mint az azonos bázisú abszolút érték spektrumé, ez a diszperzió és a szelektivitás növekedésével jár, s szükségtelenné teszi az abszolút érték spektrumok esetében gyakran használt erős felbontás-növelő súlyozófüggvények alkalmazását, amik rontják a jel/zaj viszonyt [10, 28]. A jelek talpai közelében még nagyobb a különbség a fázisos spektrumok javára; az abszolút érték spektrumoknál gyakran vezet torzulásokhoz, jelek elfedéséhez a talpak interferenciája



1. ábra. A 8-β-(3-metil-ciklopentano)-4,5-(pirazolil-metilén)-6-metil-ergol-9-én (I.) fázisos (TPPI módszerrel ²⁹ készült) két-kvantum szűrésű (DQF (30)) 2D COSY spektrumának részlete. A bal oldali ábra az eredeti fázisos változat (pozitív és negatív szintek egyaránt), a jobb oldali ugyanebből az adattáblából képzett abszolút érték spektrum. A rajzokhoz azonos szinteket használtunk. A szaggatott vonal mentén vett metszeteket a 2D térképek fölött tüntettük föl. A 2D térkép-részleten található jelek hozzárendelését a jobb oldali ábrán tüntettük fel

[28]. Ugyancsak erős torzulások, szélesedések jelentkehetnek az abszolút érték spektrumok projekcióin (1. ábra) [18, 31, 32]. Ami a 2D spektrum jel/zaj viszonyát illeti, a fázisos változat nincs hátrányban az abszolút érték változathoz képest, ellentétben az 1D spektrumokkal [28].

Mint láttuk azonban, a fázisos 2D spektrum előállítása szorosan összefügg a rezonanciafrekvenciák előjeleinek megkülönböztethetőségével. Tekintjük tehát át ennek a lehetőségeit.

Kvadratikus detekció az ω_1 dimenzióban

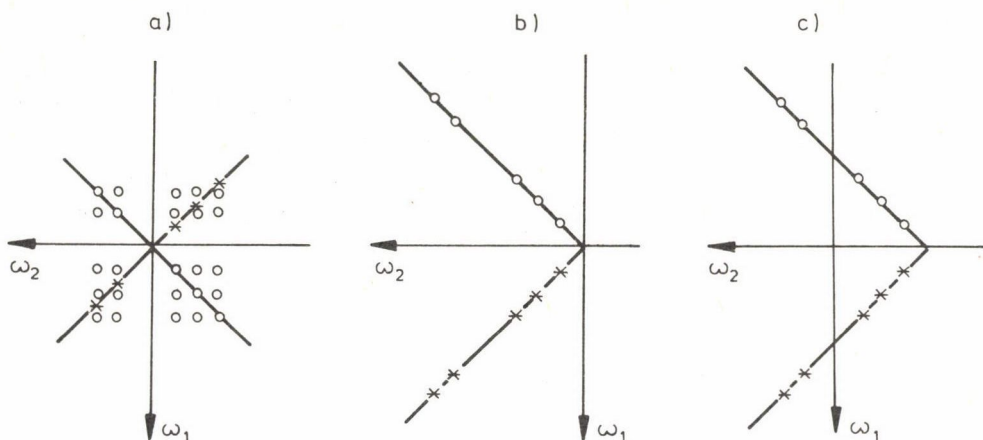
Az ω_2 dimenzióban a rezonanciafrekvenciák előjelének megkülönböztetését a szokásos módon, két fázisérzékeny detektor segítségével biztosíthatjuk [33, 34], az ω_1 dimenzióban ez — éppen a közvetett megfigyelés miatt — nem mindig egyszerű.

Ha a t_1 időben mindkét irányú rotációs komponens létezik, és ezek eredőjeként amplitúdó moduláció jön létre, valamint ha a besugárzás pozícióját a mérendő spektrum közepére választjuk, akkor a két időparaméter szerint elvégezve a komplex Fourier transzformációt, a 2/a. ábrán látható képet kapjuk. (Az ún. axiális csúcsokat az ábrán nem tüntettük föl, ezek egyszerű módon kiszűrhetők a spektrumból [10].) A jelek az $\omega_1 = 0$ tengelyre tükröződve párosan mutatkoznak, az egy csoportba tartozókat "P-típusú", illetve "N-típusú" [35], másként "antiecho", illetve "echo" [36] jeleknek szokás nevezni annak megfelelően, hogy a detektálási (t_2) időben a mágnesezettség precessziója azonos vagy ellentétes a kifejlődési (t_1) időbenivel [20].

A két átfedő jelcsoport elválasztására, s ezzel a rezonanciafrekvenciák előjelének megkülönböztetésére az ω_1 dimenzióban, több lehetőség van.

Legegyszerűbb, de a legtöbb memóriát és mérési időt igénylő változat, ha a besugárzás frekvenciáját a spektrumon kívülre helyezzük, ekkor az értékes jelek átfedése megszűnik (2/b. ábra). Az ω_2 dimenzióban azonban ekkor is érdemes a szokásos kvadratúra detekciót alkalmazni a jel/zaj viszony javítása céljából [10].

Másik lehetőség, hogy a két jeltípus közül valamelyiket kiszűrjük, illetve elnyomjuk, amit pl. a pulzusok és a vevő relatív fázisainak szisztematikus változtatásával (fázisprogram) érhetünk el [10, 20, 34, 37], esetleg a koherenciák pulzusszög-függését használhatjuk ki [38]. A t_1 időben a precessziós irányok valamelyikének kedvezményezetté tétele azonban elkerülhetetlenül kevert fázisú jelalakhoz vezet [10, 20]. A harmadik általános lehe-



2. ábra. Egy A_2X spinrendszer egy-kvantumos sift-korrelált (COSY) spektrumának vázlatai; a) a besugárzó frekvencia a spektrum közepén, ω_1 -ben kvadratikusan detekció nélkül, b) a besugárzó frekvencia a spektrum jobb szélére helyezve, c) az effektív besugárzó frekvencia ω_1 -ben TPPI módszerrel eltolva. A korrelációs csúcsokat az egyszerűség kedvéért csak az a) ábra egyik jelcsoportjánál tüntettük föl

tőség a jelek eltolása az ω_1 dimenzióban úgy, hogy a besugárzó frekvenciát mégis a spektrum közepére helyezhessük. A vevő effektív vonatkoztatási frekvenciáját ugyanis el lehet tolni az adóhoz képest, ha az egymást követő adatpontokat a vevő relatív fázisának párhuzamos léptetésével gyűjtjük be [39]. Hasonló eljárást az ω_1 dimenzióban is alkalmazhatunk [29], úgy, hogy a megfelelő pulzus(ok) fázisát a t_1 léptetésével párhuzamosan emeljük

$$\varphi = \frac{t_1}{\Delta t_1} \frac{\pi}{2^p}$$

szerint, ahol p a t_1 időben jelen lévő koherencia kvantum-rendje. Ez a jeleknek ellenkező irányba, $(4\Delta t_1)^{-1}$ mértékű eltolásához vezet az ω_1 dimenzióban [20]. Ez az eljárás a több-kvantum NMR technikában alkalmazott "időarányos fázisemelés" (time proportional phase incrementation, TPPI) módszernek felel meg [40]. Egy-kvantum spektrum esetén a szokásos léptetési idő felét, és $\pi/2$ fázisemelést használva az egymást követő adatpontok rögzítéséhez t_1 szerint, az effektív eltolás mértéke az ω_1 dimenzióban a teljes spektrumszélesség fele (2/c. ábra).

Tiszta fázisú 2D NMR spektrum

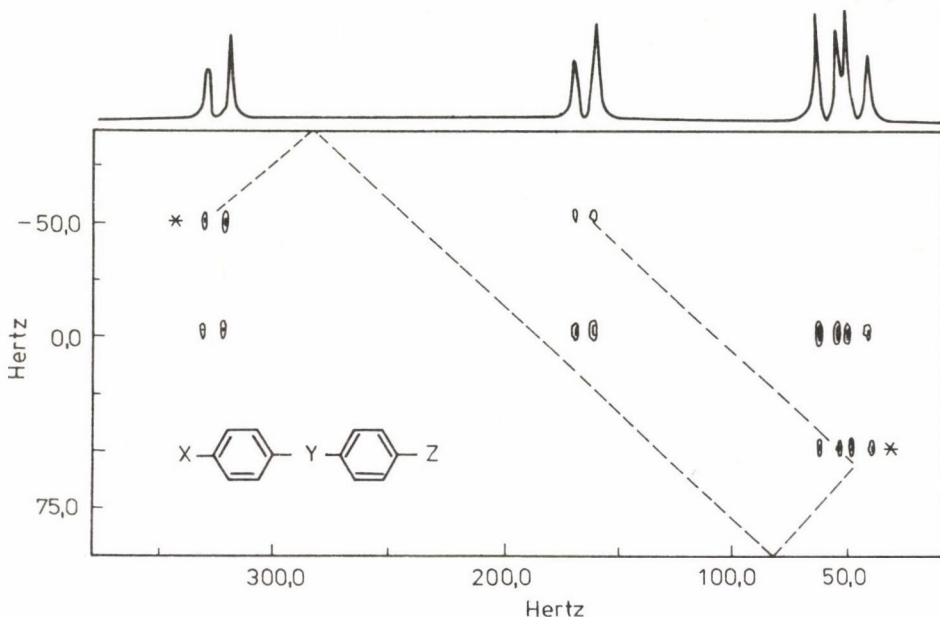
Mint az előzőekben láthattuk, tiszta fázisú 2D NMR spektrumok előállítására arra a kérdésre vezethető vissza, hogyan biztosíthatjuk a t_1 időben a mágnesezettség mindkét rotációs komponensének létezését, s ugyanakkor az ω_1 dimenzióban a rezonanciafrekvenciák előjelének megkülönböztetőségét. Utóbbi természetesen nem valódi korlátozó feltétel abban az esetben, ha a besugárzó frekvenciát a spektrumon kívül helyezzük el [10] (2/b. ábra). Tiszta (abszorpciós) fázisú spektrumot egyébként előállíthatunk a "csavart fázisú" jelalak matematikai úton való kompenzálásával is (megengedve így az "echo" vagy "antiecho" jeleknek a másik elnyomásával való kiválasztását, ld. előbb), a rádiócsillagászatban használt elvek szerint "maszkot" készítve a várható jelalakról s azt kivonva a spektrum értékes jeleiből [41a]. A módszer hátránya, hogy meglehetősen körülményes, homogén jelalakot, gondos fázisbeállítást igényel a teljes spektrumon, s kielégítő működéséhez igen jó digitális fölbontásra van szükség [41b].

Tiszta amplitúdó moduláció esetén a TPPI módszer [29] mindig használható. Lehetséges azonban más megoldás is, amely nem a két jelcsoport teljes elválasztásán és kétszeres reális Fourier transzformáción alapul.

A komplex Fourier transzformációt elvégezve a jelalak mindenképpen abszorpciós és diszperziós összetevők eredője; "csavart fázisú" jelalak [5]. Előbbiek azonban az $\omega_1 = 0$ tengelyre vonatkoztatva szimmetrikusak, míg a diszperziós összetevők antiszimmetrikusak [5]; megfelelő lineáris kombináció tehát lehetőséget ad valamelyik kiszűrésére.

A t_1 időben ellentétes irányú precesszióknak megfelelő koherenciautak [20] megválasztása, azaz a rezonanciafrekvenciák előjelének meghatározása a kvadratikus komponensek összegzésével, illetve kivonásával érhető el ("P-" vagy "N-típusú" spektrum kiválasztása) [10, 12]. Ha ezeket elkülönítve transzformáljuk, beállítjuk a fázisukat, és valamelyiket az $\omega_1 = 0$ tengely szerint tükrözzük, majd a kettőt lineárisan kombináljuk, tiszta (abszorpciós vagy diszperziós) fázisú spektrumot kaphatunk a másik komponens kioltásával [42]. Hasonló művelet a frekvencia-dimenzió helyett közvetlenül az idő-dimenzióban is elvégezhető, ha az összegzett, illetve kivont kvadratikus komponensek megfelelő lineáris kombinációját az adatgyűjtés során biztosítjuk [12, 28].

Tiszta amplitúdó moduláció azonban sok esetben nem valósul meg a 2D NMR spektroszkópiában, pl. minden olyan esetben fázismoduláció (is) jelen van, amikor a kifejlődési és detektálási szakaszt nem választja el keverő pulzus.



3. ábra. A 2D térképen föltüntetett általános képletű vegyület (II.) ω_1 -lecsatolt fázisos SECSY 2D spektruma (csak az aromás protonok jeleinek tartománya). A horizontális vetület abszolút érték változatát a 2D térkép fölött tüntettük föl. A csillaggal megjelölt — a mért ω_1 tartományon kívülről visszatükröződött — jelek negatív fázisúak. A két AA'BB' spinszisztéma összeköttetéseit szaggatott vonallal bejelöltük

Ezekben az esetekben az effektív amplitúdó modulációt, s ezzel tiszta fázisú spektrum előállításának lehetőségét vagy valamilyen kompenzációs eljárással, vagy/és egy bizonyos fázisú komponens szelektív detektálásával lehet elérni.

Heteronukleáris sift-korreláció, illetve kapuzott lecsatolással készült heteronukleáris 2D-J spektroszkópia esetén például effektív fordított irányú precessziót érhetünk el t_1 -re vonatkoztatva a detektálás előtt alkalmazott $\pi(\varphi + 90^\circ)$ pulzussal, ahol φ a gerjesztő pulzus fázisa. A kvadratikus detekció ω_1 dimenzióban a π pulzus nélkül, és az azzal végzett kísérlet eredményeinek lineáris kombinációjával érhető el [42].

Homonukleáris 2D-J spektroszkópia esetén ez az eljárás közvetlenül nem alkalmazható, kivéve, ha megfelelően szelektív gerjesztést lehet alkalmazni [43]. Általános megoldást nemszelektív $\pi/2$ pulzus beépítésével lehet elérni [32]; az

$$A: (\pi/2)_{\varphi 1} - t_1/2 - \Delta - (\pi)_{\varphi 2} - t_1/2 - \Delta - \text{Acq.}\varphi 3$$

$$B: (\pi/2)_{\varphi 1} - t_1/2 - \Delta - (\pi)_{\varphi 2} - t_1/2 - (\pi/2)_{\varphi 4} - \text{Acq.}\varphi 5$$

kísérletek (ahol $\Delta = \pi/2$ időtartam a pontosan szimmetrikus echo végett) összegzése, illetve kivonása tisztán amplitúdó modulált jeleket ad (eltekintve B során a három-kvantum gerjesztéstől), amelyek egymásnak kvadratikus komponensei, így ω_1 -ben a frekvenciák előjelének megkülönböztetése is lehetséges.

Egy bizonyos fázisú komponens szelektíven kiválasztható ún. tisztító (purging) pulzus, illetve pulzus kombináció segítségével [42], amely eljárás leghatékonyabb változata az ún. "z-szűrő" [44]. Utóbbi egy

$$(\pi/2)_x - \tau_z - (\pi/2)_\xi$$

szekvencia, amelyben az első pulzus fázisa állandó, míg a másodiké a vevővel összehangoltan (pl. a CYCLOPS ciklus [45] szerint) változik a kettő- és több-kvantum összetevők kiszűrése céljából. A zéró-kvantum komponenseket a τ_z időtartam variálásával nyomhatjuk el a 2D NOESY kísérletekhez hasonlóan [46]. A 2D szekvenciába illesztett szűrőn áthaladó jel tiszta amplitúdó modulált, mint például az ω_1 dimenzióban lecsatolt fázisos SECSY kísérletben [47]:

$$(\pi/2)_x - (\tau_e/2 + t_1/4) - (\pi) - (\tau_e/2 - t_1/4) - (\pi/2)_\varphi - (\tau_e/2 + t_1/4) - \\ - (\pi)_\varphi - (\tau_e/2 - t_1/4) - \underbrace{(\pi/2)_\psi - \tau_z - (\pi/2)_\xi}_{\text{"z-szűrő"}} - \text{Acq.}\zeta$$

Az ω_1 dimenzióban a kvadratikus detekció elérhető akár a pulzus-szekvencia első pulzusának, akár a "z-szűrő" első pulzusának TPPI módszerrel való fázisléptetésével [44, 47] (ld. 3. ábra). A módszer teljesen általánosan, pl. több-kvantum korrelációk esetében is alkalmazható [25].

Köszönöm Fürjes Attilának, hogy segített az ábrák elkészítésében, Rettegi Tivadarnak az (I.), Rákóczy Györgynének pedig a (II.), modellként használt vegyületeket.

ÖSSZEFOGLALÁS

A 2D NMR spektroszkópiában az utóbbi időben egyre inkább tért hódít a fázisos 2D spektrumok alkalmazása. A lehetséges teljes információtartalom mellett a jobb szelektivitás, a jelalak-torzulások és a jelek talpainak interferenciáiból adódó átfedések elkerülhetősége kedvezőbbé teszi az abszolút érték spektrumokkal szemben, míg nagyobb memória- és mérési-idő igénye (azonos mérési paraméterek mellett) valamelyest hátrányos.

Amennyiben t_1 időben tiszta amplitúdó moduláció történik, a 2D adattábla kétszeres reális Fourier transzformációjával mindig előállítható a tiszta (abszorpciós) fázisú 2D spektrum, amely azonban a rezonanciafrekvenciák előjelére vonatkozóan ω_1 dimenzióban nem ad információt. A rezonanciajelek előjeleinek azonosítása a tiszta (abszorpciós) fázis megtartásával háromféle módon történhet: a besugárzó frekvenciának a mért spektrumtartományon kívülre helyezésével, az ellenkező precessziójú komponensek (elválasztásával és) lineáris kombinációjával az $\omega_1 = 0$ tengelyre való tükrözés után, valamint az effektív besugárzó frekvencia ω_1 -ben történő eltolása révén (TPPI módszer). Fázismoduláció esetén az (effektív) amplitúdó moduláció előállítására több módszer használható, köztük az ún. "z-szűrő".

SUMMARY

The possibilities for phase sensitive presentation of 2D NMR spectra are briefly reviewed. Pure amplitude modulation during the evolution time (t_1) and double real Fourier transformation of the data results pure (absorption) phase 2D spectrum, while the complex Fourier transform results admixture of absorption and dispersion terms, commonly indicated as "phase twisted" line shape.

Phase sensitive, pure phase presentation shows general advantages comparing to the absolute value mode, as the principally whole information content of that as well as the better selectivity and dispersion, and less interference between different signals both on the 2D spectrum and the projections. However, it needs larger memory space and longer measuring time anyway.

Pure phase presentation and discrimination of resonances with different signs in the ω_1 dimension can be achieved by different ways. The most simple one is setting the carrier out of the measured spectral range, while separation of results from the mirror-image coherence-pathways and appropriate linear combination of them (either in the frequency or in the time domain) allows the carrier to be positioned in the middle of the spectrum. Other, and very convenient possibility is provided by the "time proportional phase incrementation" (TPPI) method, applied in the ω_1 dimension.

Obtaining pure amplitude modulation according to t_1 using effective reversed precession, phase selective (purging) pulses and the "z-filter" is also discussed.

IRODALOM

1. Jeener, J.: Ampère International Summer School II., Basko Polje (1971).
2. Ernst, R. R.: *Chimia*, 29, 179 (1975).
3. Aue, W. P., Bartholdi, E., Ernst, R. R.: *J. Chem. Phys.*, 64, 2229 (1976).
4. Sohár P.: Válogatott fejezetek a modern NMR spektroszkópiából. "A kémia újabb eredményei" 58. kötet (szerk.: Csákvári Béla), Akadémiai Kiadó, 1984, 120–127.
5. Bodenhausen, G., Freeman, R., Niedermeyer, R., Turner, D. L.: *J. Magn. Reson.*, 26, 133 (1977).
6. Freeman, R.: *Proc. R. Soc. Lond. A*, 373, 149 (1980).
7. Bax, A.: *Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids*, Delft University Press/Reidel, Dordrecht, 1982.
8. Benn, R., Günther, H.: *Angew. Chem.*, 95, 381 (1983).
9. Arseniev, A. S., Kondakov, V. I., Maiorov, V. N., Volkova, T. M., Grishin, E. V., Bystrov, V. F., Ovchinnikov, Yu. A.: *Bioorg. Khim.*, 7, 768 (1983).
10. Wider, G., Macura, S., Kumar, A., Ernst, R. R., Wüthrich, K.: *J. Magn. Reson.*, 56, 207 (1984).
11. Williamson, M. P., Marion, D., Wüthrich, K.: *J. Mol. Biol.*, 173, 341 (1984).
12. Turner, D. L.: *J. Magn. Reson.*, 61, 28 (1984).
13. Batta Gy.: Mono- és oligoszacharidok szerkezetvizsgálata egy- és két-dimenziós NMR módszerekkel, doktori értekezés, KLTE, Szerves Kémiai Tanszék, Debrecen, 1984.
14. Shaw, D.: *Fourier Transform NMR Spectroscopy* (2nd ed.) "Studies in Physical and Theoretical Chemistry", vol. 30. Elsevier, Amsterdam, 1984, 172.
15. Shaw, D.: i. m. 170–171.
16. Levitt, M. H., Freeman, R.: *J. Magn. Reson.*, 34, 675 (1979).
17. Hall, L. D., Sukumar, S.: *J. Magn. Reson.*, 38, 555 (1980).
18. Nagayama, K., Bachmann, P., Wüthrich, K., Ernst, R. R.: *J. Magn. Reson.*, 31, 133 (1978).
19. Shaw, D.: i. m. 303–304.
20. Bodenhausen, G., Kogler, H., Ernst, R. R.: *J. Magn. Reson.*, 58, 370 (1984).
21. Hull, W. E.: *Two-Dimensional NMR*, Bruker, Karlsruhe, 1982/83.
22. Ld. például Bruker Report 1985/1.
23. Bodenhausen, G., Freeman, R., Turner, D. L.: *J. Magn. Reson.*, 27, 511 (1977).
24. Maudsley, A. A., Ernst, R. R.: *Chem. Phys. Lett.*, 50, 368 (1977).

25. Rance, M., Sørensen, O. W., Leupin, W., Kogler, H., Wüthrich, K., Ernst, R. R.: J. Magn. Reson., 61, 67 (1985).
26. Kövér, K. E., Batta, Gy.: J. Magn. Reson., 69, 519 (1986).
27. Wagner, G.: J. Magn. Reson., 55, 151 (1983).
28. States, D. J., Haberkorn, R. A., Ruben, D. J.: J. Magn. Reson., 48, 286 (1982).
29. Marion, D., Wüthrich, K.: Biochem. Biophys. Res. Commun., 113, 967 (1983).
30. Rance, M., Sorensen, O. W., Bodenhausen, G., Wagner, G., Ernst, R. R., Wüthrich, K.: Biochem. Biophys. Res. Commun., 117, 479 (1983).
31. Bax, A., Freeman, R., Morris, G. A.: J. Magn. Reson., 43, 333 (1981).
32. Williamson, M. P.: J. Magn. Reson., 55, 471 (1983).
33. Shaw, D.: i. m. 150.
34. Bain, A. D.: J. Magn. Reson., 56, 418 (1984).
35. Nagayama, K., Kumar, A., Wüthrich, K., Ernst, R. R.: J. Magn. Reson., 40, 321 (1980).
36. Bax, A., Freeman, R.: J. Magn. Reson., 44, 542 (1981).
37. Bax, A., Freeman, R., Frenkiel, T. A., Levitt, M. H.: J. Magn. Reson., 43, 478 (1981).
38. Mareci, T. H., Freeman, R.: J. Magn. Reson., 48, 158 (1982).
39. Redfield, A. G., Kunz, S. D.: J. Magn. Reson., 19, 250 (1975).
40. Bodenhausen, G., Vald, R. L., Vold, R. R.: J. Magn. Reson., 37, 93 (1980).
41. a) Shaka, A. J., Keeler, J., Freeman, R.: J. Magn. Reson., 56, 294 (1984).
b) Shaka, A. J.: személyes közlés.
42. Bachmann, P., Aue, W. P., Müller, L., Ernst, R. R.: J. Magn. Reson., 28, 29 (1977).
43. Nagayama, K.: J. Chem. Phys., 71, 4404 (1979).
44. Sørensen, O. W., Rance, M., Ernst, R. R.: J. Magn. Reson., 56, 527 (1984).
45. Hoult, D. I., Richards, R. E.: Proc. R. Soc. Lond. A, 344, 311 (1975).
46. Macura, S., Yuang, H., Suter, D., Ernst, R. R.: J. Magn. Reson., 43, 259 (1981).
47. Rance, M., Wagner, G., Sørensen, O. W., Wüthrich, K., Ernst, R. R.: 59, 250 (1984).

RENDAHAGYÓ SPEKTRUMOK, VÁRATLAN SZERKEZETEK*

Az 1:3,2:4,5:6-tri-D-izopropilidén-D-szorbit szerkezetmeghatározása 250 MHz-es protonrezonancia-spektroszkópiával

SOHÁR PÁL

(EGIS Gyógyszergyár, Budapest)

KUSZMANN JÁNOS

(Gyógyszerkutató Intézet, Budapest)

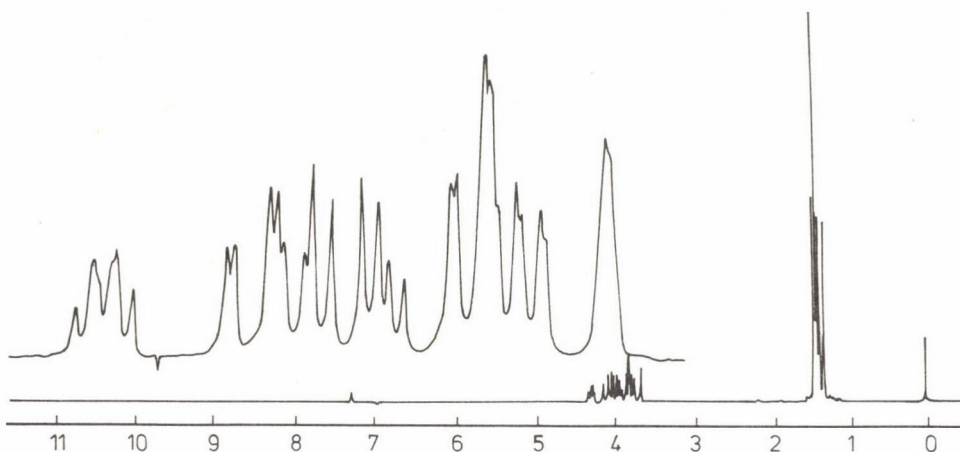
A D-szorbit $ZnCl_2$ jelenlétében végzett acetonozásakor keletkező mono-, di-, ill. triacetáljai [5] között előfordul egy korábban nem ismert triacetál, amelynek ^{13}C NMR és tömegspektruma alapján az 1 és 2 szerkezetek lehetségesek. Ezek közül két metilszénatom erős sztérikus gátlást jelző szokatlanul nagy árnyékoltságát figyelembe véve az 1 szerkezet mellett döntöttünk [6]. Sok hasonló vegyület adataiból és energetikai megfontolásokból kiindulva Buchanan és mtsai a 2 szerkezetet tartották valószínűbbnek, de feltevéseiket kísérletileg nem igazolták [7].

A kérdés tisztázására felvettük a triacetál 250 MHz-es protonrezonancia spektrumát és a spektrumparaméterek meghatározására spektrumszimulációt, ill. kettősrezonancia-méréseket végeztünk.

A nyolc vázproton képviselte spinrendszert az A, B, H, K, M, P, X, Y betűkkel jelöltük, a könnyebb összehasonlíthatóság érdekében nem a szénatomok 1 és 2 esetén eltérő számozását követve, hanem a spektroszkópiailag analóg protonokat azonos betűkkel jelölve. A, B és H jelöli a dioxolán protonokat, A és B a harmadik (H) hidrogénnel cisz, ill. transz metilénhidrogéneket, M és P az anellált hidrogéneket, X és Y a P-vel szomszédos ekvatoriális és axiális dioxángyűrűs metilénprotonokat.

Az 1 és 2 szerkezetek megkülönböztetése szempontjából döntő az M, P- és Y, P-csatolás. Ezek a diaxiális kölcsönhatásnak megfelelően jóval nagyobbak [8] 1 szerkezet esetén. A dioxolángyűrű C-O kötéseinek anizotróp hatása [9a]

*Az előadás további témái közül egyről — kibővített formában — már megjelent magyar nyelvű közlemény is [2], egy másik sajtó alatt van [3], egy harmadikról ugyanebben a füzetben külön közleményben számolunk be [4].



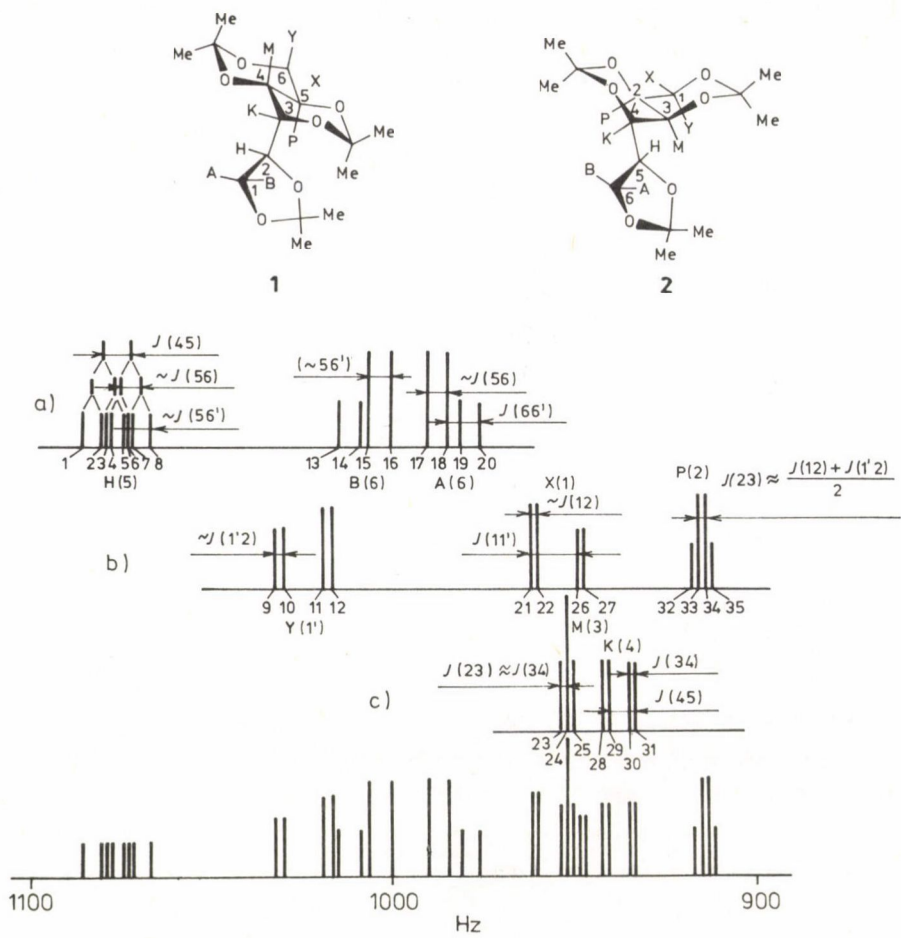
1. ábra. A 2 vegyület 250 MHz-es protonrezonancia-spektruma deuterokloroformos oldatban (a) és a vázprotonok 3,6 és 4,4 ppm közötti multipliettjeinek nagyfelbontású spektruma, 10-szeres nagyításban (b)

miatt 2 szerkezetnél a rendhagyó $\delta_{\text{e}}^{\text{X}} < \delta_{\text{a}}^{\text{Y}}$ viszony várható, míg 1 izomerben ugyanez az effektus a δ_{P} érték növekedését eredményezi.

A vázprotonok multipliettjei 3,6 és 4,4 ppm között jelentkeznek (1. ábra). A legkisebb eltolódásoknál (3,65 ppm-nél) egy kiszélesedett kvartett-jellegű, a legnagyobbaknál (4,29 ppm-nél) egy hármás dublett jel elkülönül. Jól felismerhető a két metilénecsoport megkettőződött AB típusú kvartettje a nagyobb, és a két további vázproton jele a kisebb eltolódásoknál. Utóbbiak egyike kettős dublett 3,75 ppm-nél, a másik tripletszerű jel (átfedve az egyik metilénhidrogén két vonalával) 3,8 ppm körül jelentkezik.

A 2. ábrán látható a spektrumvonalak vázlatos elrendeződése az 1,1',2-, ill. 5,6,6'- és 3,4-multipliettekét külön-külön is feltüntetve (2a,b,c ábrák). A vonalakat a frekvenciák sorrendjében megszámoztuk, s megadtuk ezek helyét Hz-ekben (1. táblázat).

A 4,29 ppm-es multipliett vonaltávolságaiból meghatározható csatolási állandók nagysága 7,7, 6,2 és 5,1 Hz, ezért csak a H proton jele lehet. Az A,H-, B,H- és H,K-csatolások ui. várhatóan nagyok és hasonló nagyságúak, míg a P,M-, P,X- és P,Y-csatolások közül 1 esetén kettő nagyobb, a harmadik kisebb (kettős triplett jel várható az a,a-, a,e- és a,a-csatolásoknak megfelelően), 2 szerkezetben viszont mindhárom kisebb (e,a-, e,e- és e,a-csatolások), s így kisebb vonaltávolságú kvartett, vagy hármás dublett, esetleg kettős triplett jelentkeznék.



2. ábra. A 2 vegyület vázprotonjainak vázlatos spektruma, s ennek összetevődése a H-5,6,6' (a), a H-1,1',2 (b) és H-3,4 atomok (c) multiplettjeiből

A 4,29 ppm-es multiplettet a H protonhoz rendelve, kettősrezonancia kísérlettel kiválasztható az A, B és K protonok jele. Előbbiek 8 vonala (ABX típusú multiplett AB-része) négy vonallá (AB-típusú spektrummá), utóbbi kettős dublettje dubletté egyszerűsödik a H proton jelének telítésekor. Elvégezve a kettősrezonancia kísérletet (3a. ábra), a 13,14-, 15,16-, 17,18- és 19,20-, továbbá a 28,29- és 30,31-számú vonalpárok olvadnak össze. Első nyolc tehát az AB, utóbbi négy a K protontól származik. Ekként a négy metilén-jel közül a két középső tartozik a dioxolángyűrűs hidrogénekhez, míg a

1. táblázat

A \underline{Z} vegyület ^1H NMR spektrumvonalainak frekvenciája Hz-ben,
a 2. ábrán szereplő számozás sorrendjében

1. 1081,7	10. 1030,0	19. 981,2	28. 942,7
2. 1076,6	11. 1019,5	20. 976,1	29. 940,8
3. 1075,5	12. 1017,1	21. 962,2	30. 935,0
4. 1074,0	13. 1014,7	22. 960,5	31. 933,1
5. 1070,4	14. 1008,5	23. 953,9	32. 915,9
6. 1068,9	15. 1006,0	24. 952,2	33. 914,2
7. 1067,8	16. 999,8	24. 950,5	34. 912,5
8. 1062,7	17. 989,9	26. 949,3	35. 910,8
9. 1032,4	18. 984,8	27. 947,6	

legnagyobb és legkisebb eltolódású kettős dublettek a dioxángyűrűben lévő metilénecsoportokhoz rendelhetők.

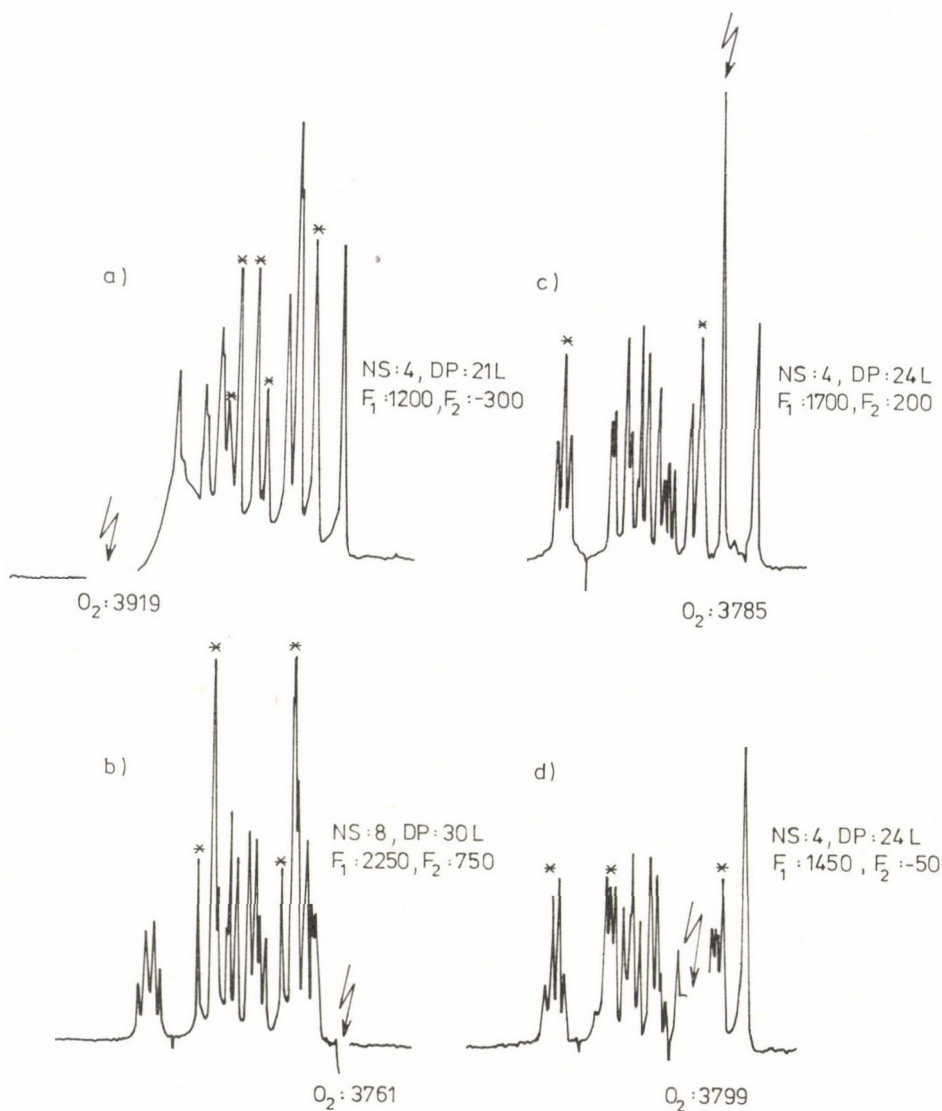
Az AB-protonok azonosításával adott az XY hidrogének jele is. Ez utóbbiakhoz ekként a 9,10-, 11,12-, 21,22- és 26,27-vonalpárok tartoznak. Mivel a párok a 3,65 ppm-es jel telítésekor egybeolvadnak (3b. ábra), a kvartetszerű jel csak a P hidrogéntől származhat. Ekként a 23-25 vonalak tartoznak az M protonhoz. E két (M és P) jel vonalainak kis távolsága eldönti a szerkezet kérdését, kizárva ezek diaxiális térállását, s ezzel az l transz-anelált gyűrűs szerkezetet.

A fenti hozzárendeléseket további kettősrezonancia kísérletekkel igazoltuk végérvényesen. E kísérletek egyben lehetővé tették az egyes csatolási állandók pontos meghatározását is.

A K protonhoz rendelt 3,75 ppm-es jelet telítve (3c. ábra) tripletszerű kettős dubletté egyszerűsödik a H multipliett és élesebbé válik az egybefolyó 23-27 vonalakból álló jel, az M vonalak élesedésének következtében (az eredeti kb. 7,5 Hz-es vonalszélesség kb. 5 Hz-re csökken).

Az egymással átfedő M és X (ld. alább) jeleket telítve (3d. ábra) a P jel élesedik (az eredeti 6,5 Hz-ről kb. 4,5 Hz-re), dubletté egyszerűsödik a K és Y kettős dublett és jól megfigyelhető a H multipliett vonalainak élesedése, H,M-távolható csatolást valószínűsítve.

Az alapspektrumból és a kettősrezonancia mérések alapján a spektrumparaméterekre (az, 1,2-, ill. 1',2- és 5,6-, ill. 5,6'-csatolási állandók nagyságát AMX közelítéssel megadva) a 2. táblázatban található értékek kaphatók.



3. ábra. Kettősrezonancia spektrumok. A $\underline{2}$ vegyület vázprotonjainak multi-pletjtje a $\text{H-5}=\underline{\text{H}}$ (a), a $\text{H-2}=\underline{\text{P}}$ (b), a $\text{H-4}=\underline{\text{K}}$ (c), ill. az átfedő $\text{H-1}=\underline{\text{X}}$ és $\text{H-3}=\underline{\text{M}}$ (d) jeleket telítve

⚡: telített jel; *: a telítés hatására megváltozó jelek; NS (number of scans): összegyűjtött spektrumok száma; DP (decoupling power): lecsatoló teljesítmény (L: low); F_1 és F_2 : offset_1 és offset_2 [a TMS-jel és a hordozó (carrier), ill. a telített jel és a hordozó frekvencia különbsége Hz-ekben, CDCl_3 oldatban]

2. táblázat

A 2 vegyület kísérletileg mért és számított kémiai eltolódásai; számított értékek a második (A) és negyedik (B) iterációs ciklus után^a

Asszignáció és multiplicitás	Megfigyelt (mért) eltolódások		Számított eltolódások			
	[ppm]	[Hz]	A		B	
			[ppm]	[Hz]	[ppm]	[Hz]
<u>A</u> (H-6, <u>cisz</u>) 2x <u>d</u> ^b	3,94	983,8	3,94	983,830	3,94	983,848
<u>B</u> (H-6', <u>transz</u>) 2x <u>d</u> ^b	4,03	1006,5	4,03	1006,480	4,03	1006,498
<u>H</u> (H-5) 3x <u>d</u> ^c	4,29	1072,2	4,29	1072,200	4,29	1072,200
<u>K</u> (H-4) 2x <u>d</u> ^d	3,75	937,9	3,75	937,869	3,75	937,851
<u>M</u> (H-3) <u>t</u> ^d	3,81	952,2	3,81	952,200	3,81	952,200
<u>P</u> (H-2) 2x <u>t</u> ^c	3,65	913,4	3,65	913,396	3,65	913,423
<u>X</u> (H-1, <u>equat.</u>) 2x <u>d</u> ^b	3,82	955,5	3,82	955,500	3,82	955,500
<u>Y</u> (H-1', <u>axial.</u>) 2x <u>d</u> ^b	4,10	1024,2	4,10	1024,150	4,10	1024,150

^a A második és negyedik iterációs ciklusban változtatott paraméterek a kémiai eltolódások; RMS hiba 0,023 (A) és 0,014 (B); iterációk száma: 2 (A és B).

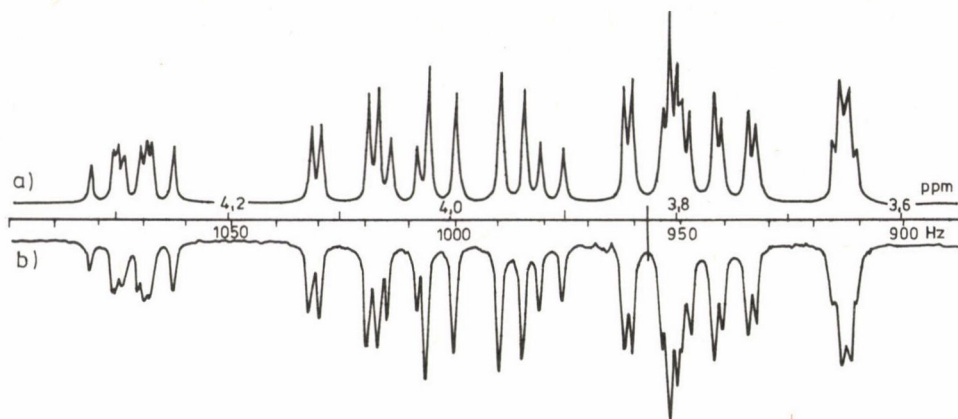
^b ABMX spinrendszer A vagy B része.

^c ABMX spinrendszer M része.

^d AMX spinrendszer M része.

Az A és B (6,6'), illetve X és Y (1,1') metilénprotonpárok jeleinek asszignációja az öttagú, ill. hattagú telített gyűrűkre jellemző $J_{\text{cisz}} > J_{\text{transz}}$ (dioxonálgyűrű [9b], ill. $J_{\text{a,e}} > J_{\text{e,e}}$ csatolási állandó-viszonyok [9c] alapján adódott. Ugyancsak a tapasztalattal összhangban a dioxolán-gyűrűs metilénprotonok két vicinális csatolási állandója nagy és egymáshoz hasonló értékű (6,2 és 5,1 Hz) [10], míg a dioxán-gyűrű analóg adatai jóval kisebbek (2,4 és 1,7 Hz) [11].

Asszignációink ellenőrzésére és pontosabb spektrumparaméter-értékek nyérésére a nyolc vázproton képviselte spinrendszer spektrumszimulációját is végrehajtottuk, a BRUKER cég által kifejlesztett "PANIC" program felhasználásával.



4. ábra. A $\underline{2}$ vegyület vázprotonjainak számított (a) és kísérleti (b) ^1H NMR spektruma, a négy interációs ciklus után kapott számított spektrum Lorentz-görbékből konstruált vonalainak szélességét 0,7 Hz-nek választva

lásával. Az iterációs számítás kiinduló paramétereiként a kísérleti spektrumból származó adatok (vö. 2. és 3. táblázattal) szolgáltak. Az első iterációs ciklusban valamennyi ^nJ ($n = 3$ vagy 4) csatolási állandó értékét változtattuk. Három iterációs ciklus után az RMS hiba 0,188-ról 0,030-ra csökkent. A második számítási sorozatban a finomított csatolási állandókat kiinduló értékül választva a változó paraméterek szerepét a kémiai eltolódások töltötték be. A második iteráció után az RMS hiba 0,023-csökkent. Mindkét számítási ciklust megismételtük azonos változókkal, az előző lépésben nyert finomított értékeket kiinduló adatként használva. A harmadik, ill. negyedik iterációs ciklus végén az RMS hiba tovább csökkent 0,018, ill. 0,014 értékig és kitűnő egyezést találtunk a kísérleti (4b. ábra) és számított spektrumok között (4a. ábra). A 0,014-es RMS hiba minimumnak bizonyult. A változó paraméterek minden más kombinációjával végzett számítás nagyobb RMS hibához vezetett. A végleges finomított paraméterek a 2. és 3. táblázatban találhatóak.

Kísérleti rész

A ^1H NMR spektrumot CDCl_3 oldatban 250 Mhz-es Bruker WM-250 típusú ASPECT 2000 számítógép-vezérelt FT-spektrométerrel, szobahőmérsékleten vettük fel, lock-jelként az oldószer deutériumrezonancia jelét, belső standardként TMS-t alkalmazva. Főbb mérési paraméterek: pulzusidő (PW): 1 s, össze-

3. táblázat

A $\underline{2}$ vegyület kísérletileg mért és számított csatolási állandói [\underline{n}](a,b) Hz^a]. Számított értékek az első (A) és harmadik (B) iterációs ciklus után^b

Kölcsönhatás típusa		Mért csatolási állandók	Számított csatolási állandók	
\underline{n}	a,b		A	B
2	1,1'	- 12,9	- 12,611	- 12,612
	6,6'	- 8,7	- 8,755	- 8,744
3	1,2	1,7	1,698	1,697
	1',2	2,4	2,309	2,346
	2,3	1,7	1,304	1,384
	3,4	1,9	2,009	1,965
	4,5	7,7	7,789	7,778
	5,6	5,1	4,983	4,991
	5,6'	6,2	6,309	6,317
4	1,3	< 0,4	- 0,204	- 0,204
	1',3	< 0,4	- 0,321	- 0,320
	2,4	< 0,4	- 0,201	- 0,269
	3,5	< 0,4	- 0,646	- 0,643
	4,6	< 0,4	- 0,207	- 0,183
	4,6'	< 0,4	- 0,117	- 0,084

^a Az első és harmadik iterációs ciklusban változtatott paraméterek. A 13 további csatolási állandó ($\underline{n} \leq 5$) értékét zérusnak vettük.

^b RMS hiba 0,030 (A) és 0,018 (B); iterációk száma: 3 (A) és 2 (B).

gyűjtött spektrumok száma (NS): 4, a mért spektrumszélesség 5 KHz, ill. 300 Hz (nagyfelbontás), offset₁ (O₁; a TMS és hordozó frekvenciák különbsége): 3800 Hz, digitális felbontás: 0,5, ill. 0,037 Hz (16 K memória felhasználásával). A kettősrezonancia mérések adatai a 3a-d ábráknak megfelelően: összegyűjtött spektrumok száma (NS): 4, 8, 4, 4 offset₂ (O₂; a lecsatoló és hordozó frekvenciák különbsége): 3915, 3761, 3785, 3799 Hz, lecsatoló teljesítmény (DP): ~ 1,3, 1,0, 0,8, 0,8 W.

ÖSSZEFOGLALÁS

A korábban 1:2,3:5,4:6-analógnak feltételezett 1:3,2:4,5:6-tri-0-izopropilidén-D-szorbit szerkezetét 250 MHz-es ^1H NMR vizsgálattal tisztáztuk. A spektrumjelek asszignációját kettősrezonancia kísérletekkel bizonyítottuk. A nagyfelbontású protonrezonancia-spektrumból és a homonukleáris lecsatolásból származó spektrumparamétereket kezdeti adatokként felhasználva iterációs számítással megszerkesztettük a nyolc vázproton elméleti spektrumát, egyúttal kiszámítva a kémiai eltolódások és proton-proton csatolási állandók finomított értékét (RMS: 0,014) a Bruker cég "PANIC" programjának segítségével.

SUMMARY

The structure of 1:3,2:4,5:6-tri-0-isopropylidene-D-glucitol, which was proposed earlier to be the 1:2,3:5,4:6-analogue, was re-determined by ^1H NMR measurement at 250 MHz. The assignments were proved by double resonance experiments. Using the spectral parameters as starting values, the theoretical spectrum of the eight skeletal protons was constructed and the chemical shifts and proton-proton coupling constants were calculated by iteration (RMS: 0,014) using the PANIC program of Bruker AG.

IRODALOM

1. P. Sohár, J. Kuszmann: Organic Magnetic Resonance, 21, 694 (1983).
2. Sohár P., Stájer G., Bernáth G.: Magyar Kémiai Folyóirat, 90, 170 (1984).
3. Sohár P., Lázár J., Bernáth G.: Kémiai Közlemények, 63, 181 (1985).
4. Sohár P., Vezéerné Sólyom Cs., Ürögdi L., Kisfaludy L.: Kémiai Közlemények, 66, 134 (1986).
5. J. Kuszmann, P. Sohár: Carbohydr. Res., 74, 187 (1979).
6. J. Kuszmann, P. Sohár, Gy. Horváth, É. Tomori, M. Idei: Carbohydr. Res., 79, 243 (1980).
7. J. G. Buchanan, A. R. Edgar, D. I. Rawson, P. Shahidi, R. H. Wightman: Carbohydr. Res., 100, 75 (1982).
8. M. Karplus: J. Chem. Phys., 30, 11 (1959).
9. P. Sohár: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. CRC Press, Boca Raton, Florida (1984). a) 1. kötet, 33–34., b) 2. kötet, 23., c) 2. kötet, 45.
10. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon: Tabellen zur Strukturaufklärung Organischer Verbindungen mit Spektroskopischen Methoden. Springer, Berlin (1976). H 70.
11. H. Booth: a Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy című sorozatban. (Szerk.: J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe.) Pergamon Press, Oxford, 5, 149 (1969).

RENDAHYÓ SPEKTRUMOK, VÁRATLAN SZERKEZETEK*

1,2,4-oxadiazinok váratlan gyűrűfelnyílása és gyűrűszűkülése

SOHÁR PÁL

(EGIS Gyógyszergyár, Budapest)

VEZÉRNÉ SÓLYOM CSILLA, ÜRÖGDI LÁSZLÓ, KISFALUDY LAJOS

(Kőbányai Gyógyszerárugyár, Budapest)

Az alábbiakban egy olyan szerkezetfelderítésről számolunk be, ahol a közös kiindulóvegyületből az egyik reagens hatására váratlanul keletkező ismeretlen termék IR, ^1H és ^{13}C NMR spektrumokból meghatározott szerkezetéből következtetni lehetett a kémiai reakció intermedierjére, abból pedig a másik reagenssel képződő ugyancsak ismeretlen, ugyancsak váratlan és rendhagyó spektrumokat adó fő- és melléktermékek szerkezetére.

Az 1 2-acetil-3-fenil-tetrahydro-1,2,4-oxadiazin-5-tiont [4] ammóniával vagy aminokkal reagáltatva 2 típusú amidinek keletkezése várható [5].

Az ammónia vagy különböző primer aminok reakciójában azonban két termék keletkezik összemérhető mennyiségben, míg az N-metil-hidroxilamin reagens hatására képződő vegyület elemanalízise a várt $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ összetétel (2, R=OH, R'=Me) helyett, a tömegspektrummal egybehangzóan $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ összegképletet valószínűsít.

A 2 típusú vegyületek spektroszkópai szerkezetigazolása összetett feladat, mivel amid-rotamerek, tautomerek és különböző asszociációs szerkezetek miatt az IR és NMR spektrumok több species spektrumának szuperpozíciójából jöhetnek létre, s ezért bonyolult felépítésűek. A telített vagy részben telített heterogyűrű stabilis konformerek létezését is megengedi, ami további bonyodalmat jelent a szerkezetazonosítás szempontjából.

Mivel az ammónia, ill. primer aminok hatására képződő termékek szerkezetfelderítésének kulcsát az N-metil-hidroxilammal nyert vegyület elsőként

*Az előadás további témái közül egyről — kibővített formában — már jelent meg magyar nyelvű közlemény [1], egy másik sajtó alatt van [2], egy harmadikról ugyanebben a füzetben, külön közleményben számolunk be [3].

igazolt szerkezete adta, ez utóbbival kezdjük a szerkezetmeghatározás leírását.

Az ismeretlen termék ^1H NMR spektrumában azonosítható az acetyl- és N-metil-szingulett (1,93, ill. 3,80 ppm-nél), továbbá az aromás protonok jele (7,42 ppm körül) a várt 3H-, 3H-, ill. 5H-intenzitással. Ezenkívül négy, egy-egy hidrogéntől származó jel található a spektrumon: egy szingulett 7,99 ppm-nél, két dublett, amelyek nehézvíz hozzáadásakor a vizsgálati oldathoz eltűnnek a spektrumból 9,10 és 13,05 ppm-nél, s egy triplett 7,16 ppm-nél (felhasadás 8,2 Hz), amelynek vonalai a nehézvíz-hozzáadás hatására egybeolvadnak. Mindez egy telítetlen, izolált CH-csoport és egy -NH-CH-XH szerkezeti elem (X:O vagy N) előfordulását bizonyítja, ahol az egyik NH vagy OH jel nagy kémiai eltolódása kelát-típusú hidrogénkötés kialakulására mutat. Fentiek, az elemanalízis-eredményektől és a tömegspektrum adataitól függetlenül is eleve kizárják az eredetileg feltételezett $\underline{2}$ (R=OH, R'=Me) szerkezetet, amelyben -NHCHXH csoport nem fordul elő.

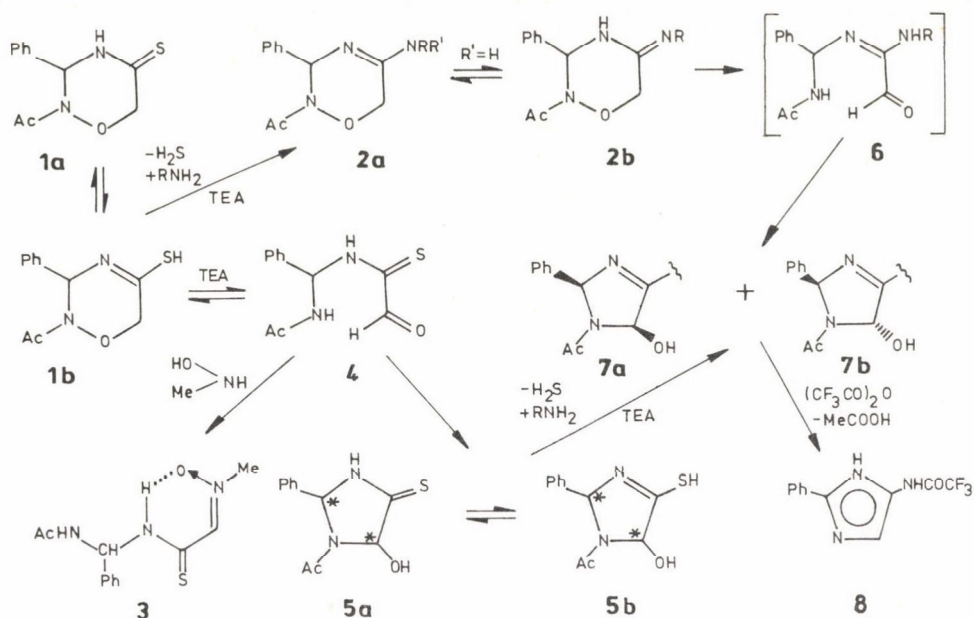
Az IR-színképben az amid-I sáv (1650 cm^{-1}) és a monosubsztituált benzolokra jellemző $\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}-\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}}$ sávpár (735 és 690 cm^{-1}) mellett a legintenzívebb sáv 945 cm^{-1} -nél jelentkezik, datív N-O kötés előfordulását valószínűsítve [6].

A szénrezonancia-spektrumban azonosíthatók az acetyl-metil- és -karboniljelek (24,1 és 170,7 ppm), az N-metil-jel (55,4 ppm) és a benzolgyűrű négy szénvonala (C^{S} : 137,6, C^{O} : 130,0, C^{m} : 128,0, C^{p} : 129,6 ppm). Ezenkívül egy-egy telített és telítetlen szénatom vonala található 63,7, ill. 140,1 ppm-nél és egy igen nagy eltolódású vonal 184,9 ppm-nél. Ez utóbbi csak tioxo-csoporttól származhat [7], összhangban az elemanalízis kénatom jelenlétét igazoló eredményével.

Fentiek figyelembevételével a metil-hidroxilamin hatására $\underline{1}$ vegyületből keletkező ismeretlen a $\underline{3}$ szerkezetű molekula. Az N-oxid-szerkezet magyarázatul szolgál az N-metil-jel ^1H és ^{13}C NMR spektrumokban egyaránt szokatlanul nagy kémiai eltolódására és a kelátgyűrűs asszociáció kialakulása is nyilvánvaló a tioamid-NH, ill. az N-oxid csoportok részvételével (ld. a $\underline{3}$ képletten).

Az IR és NMR spektrumok alapján levezetett szerkezetet később a röntgen-diffrakciós vizsgálat [8] is bizonyította.

A $\underline{3}$ szerkezet keletkezése aldehid-típusú felnyílt gyűrűs intermedieren át képzelhető el. A bázikus közegben (trietyl-amin) végrehajtott reakció körülményei között az $\underline{1}$ kiindulóvegyület felnyílik a $\underline{4}$ tiogloxál-savamid-típusú intermedier képződése közben, amely az N-metil-hidroxilammal $\underline{3}$ terméké alakul.



Kézenfekvő a feltevés, hogy az ammónia, ill. primer aminok hatására keletkező keverékek is a felyílt aldehid-intermedier átalakulásának termékei. A tömegspektrum imidazolin-típusú gyűrű jelenlétét valószínűsítette [9], s ennek képződése az aldehid-intermedieren át könnyen értelmezhető. A gyűrűszűküléssel járó reakció akár a 4 vegyületből az amid NH csoport formilcsoporton végbemenő intramolekuláris addíciójával képződő 1-acetil-2-fenil-5-hidroxi-imidazolidin-4-tion (5) és az ammónia, ill. primer amin kondenzációjával, akár a két reakciólépést felcserélve, a kondenzációval képződő, s eredetileg várt 2 (R:H, Me, benzil stb.) gyűrűfelynyílásával, s az így kialakuló formil-amidin-származék (6) gyűrűzárásával végbemehet. Mindkét úton az 1-acetil-4-amino-(vagy -alkilamino)-2-fenil-5-hidroxi-imidazolinhoz (7) jutunk. Ebben két aszimmetriacentrum (C-2,C-5) van, s ekként két diasztereomer (7a: cisz, 7b: transz) keletkezése várható — és tapasztalható. Ez a szerkezet megmagyarázza a rendkívül hasonló, nyilvánvalóan sztereoizomer viszonyban lévő két komponens keletkezését, amelyek ^1H NMR spektruma oldatban, különböző oldószerekben és magasabb hőmérsékleten is eltér, kizárva ekként, hogy tautomerekről, amid-rotamerekről, vagy — ami eleve is teljesen valószínűtlen — eltérő konformerekről lehessen szó.

Mindkét izomer spektrumai összhangban vannak a 7a, 7b szerkezetekkel és a proton-adatok amid-rotamer-keverékek jelenlétére mutatnak. A cisz-transz

izoméria kérdése egyértelműen nem tisztázható a spektrumadatokból, az igen kicsiny, bár egy-két adat esetén jellegzetes különbségek alapján. A fő- és melléktermékek szénrezonancia-eltolódásai ($\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm) a következők: CH_3 : 23,9 és 24,2, C-2: 83,2 és 83,3, C-5: 85,5 és 84,9, C-1': 143,9 és 144,1, C-2',6': 129,3, C-3',5': 128,6 (átfed a C-4' jellel) és 128,1, C-4': 128,6 és 128,5, C-4: 163,6 és 163,8, C=O: 169,9 és 169,5. Ennek oka a már említett rotamer-egyensúlyon kívül a részben telített öttagú heterogűrű flexibilis szerkezete, s ennek megfelelően a lehetséges konformerek igen kicsiny energia-különbsége, továbbá, hogy különböző asszociációs és tautomer szerkezetek alakulhatnak ki. Mivel a gyűrűizomereknél eltér a rotamerek aránya és eltérhet a konformáció, a tautomer-, ill. hidrogénhidas szerkezet, a spektrumkülönbségek értelmezése nem lehetséges.

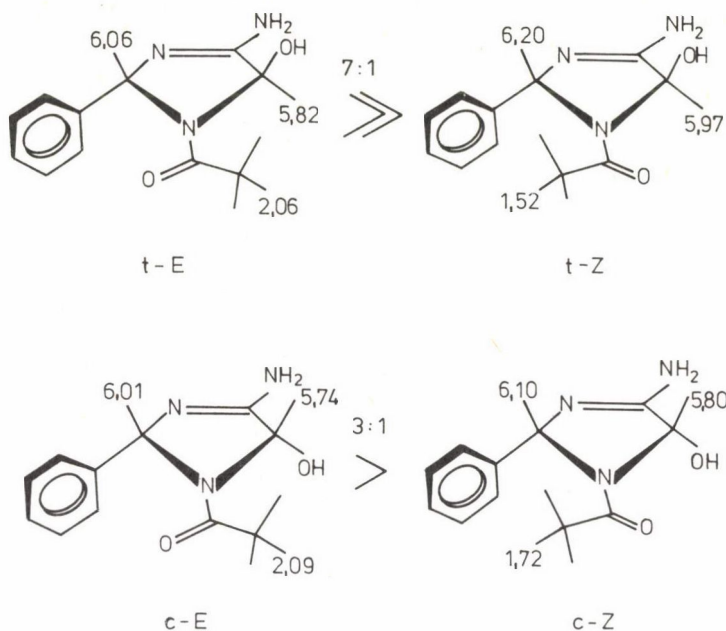
A főtermékként képződő izomer — tozilát-só formájában elvégzett — röntgendiffrakciós vizsgálata a cisz-szerkezetet igazolta, egyben a 7 típusú konstitúciót is végérvényesen bizonyítva [10]. Ennek ismeretében a diasztereomerek spektruma közötti legjellegzetesebb IR és NMR eltérések az alábbiak szerint értelmezhetők:

A monomer νOH sáv frekvenciája (3491 cm^{-1}) nagyobb a transz-izomernél és a molekulák nagyobb része fordul elő szilárd fázisban nem-asszociált állapotban.

A diasztereomerek (7a és 7b) ^1H NMR spektruma igen hasonló. A primer aminocsoport 2H-intenzitású, kissé kiszélesedett (D_2O hozzáadásakor eltűnő) jele 6,15, ill. 6,27 ppm-nél jelentkezik. A dublett, ugyancsak kissé kiszélesedett és D_2O -val lecserélhető OH-jel 6,80, ill. 6,75 ppm-nél található. Az öt aromás hidrogén multipliettje a 7,1–7,5 ppm-es intervallumban, a várt eltolódástartományban van.

A metiljel és a H-2, ill. H-5 jelek megkettőződnek az amid-rotamereknek (1. ábra) megfelelően. Felhasználva a fenilgyűrű metilcsoportra gyakorolt árnyékolást növelő [11] anizotróp hatását, megállapítható, hogy a cisz izomerben a Z:E rotamer arány kb. 1:3, míg a transz-diasztereomernél 1:7. (A mindkét diasztereomer esetén túlsúlyban lévő E rotamerben a fenilgyűrűhöz az amid-karboniloxigén van közel.)

E megfigyelés úgy értelmezhető, hogy a kedvezményezett kváziekvatoriális fenil-csoportot tartalmazó konformerben a cisz-izomer esetén jelentős sztérikus gátlás lép föl az ugyancsak kváziekvatoriális hidroxilcsoport és az amid-karbonil-oxigén (Z-rotamer) vagy a metilhidrogének között (E-rotamer), míg a transz-diasztereomernél ilyen kölcsönhatás nincs (H-5 foglalja el a kváziekvatoriális helyzetet). Ekként utóbbi esetben a fenilgyűrű és az oxi-



1. ábra

gén (E) vagy metilcsoport (Z) közötti térgátlás az egyedül mérvadó, és mivel ez az E-szerkezetben kisebb, utóbbi súlya a rotamer egyensúlyban megnövekszik.

Az 1,3-diaxiális állású hidroxilcsoport paramágneses eltolódást okozó szomszédcsoport hatása [12] jól észlelhető H-2 jelén mindkét rotamerben: a transz-izomernél 0,05 (E), ill. 0,10 ppm-mel (Z) megnövekedett δ -érték révén. Ugyanez a hatás a cisz-E izomernél is észrevehető az acetil-metil jelen (eltolódásnövekedés 0,03 ppm). A H-5 atom kváziaxiális helyzetbe kerülése 0,08, ill. 0,17 ppm-es árnyékolásnövekedéssel jár a cisz-E és cisz-Z rotamerben a transz-párokhoz képest.

Bár a cisz- és transz-izomerek Z-rotamerjeiben a fenil- és metilcsoportok kölcsönös térhelyezete nem különbözik, a cisz-izomernél mégis jelentős paramágneses eltolódás tapasztalható. Ennek az lehet az oka, hogy a Z-forma a cisz-izomernél intramolekuláris hidrogénhid kialakulását engedi meg a hidroxil- és karbonil-oxigén részvételével, s ez növeli a karbonilcsoport elektronszívó hatását. E hidrogénkötés bizonyítékeként a ν OH IR-frekvencia kisebb (3450 cm^{-1}), mint a transz-vegyületnél (3490 cm^{-1}), s azonos értelemben változik a karbonilfrekvencia is (1682 cm^{-1} -ről 1670 cm^{-1} -re csökken.) A ν OH sáv éles körvonalai intramolekuláris asszociációt jeleznek [13].

A 7a és 7b vegyületek C-2,5 atomok relatív konfigurációjában eltérő diasztereomer-pár jellegét végérvényesen bizonyítják acilszármazékaik. Ezek ugyanis egymással identikus g-típusú 2-fenil-4-acilamino-imidazoloknak bizonyultak. A primer aminocsoport acileződése mellett ui. egy molekula ecetsav hasad ki a heterogyűrűből, amely ekként aromatizálódhat. Mivel eközben megszűnik a két aszimmetriacentrum, érthető, s egyben a diasztereomerek szerkezetét igazoló tény, hogy az izomerekből identikus termékek keletkeznek. Szemléltetésül a trifluor-acetil-származék fontosabb spektrumadatait adjuk meg. νNH : 3300–3000 cm^{-1} (diffúz sáv, részmaximumokkal, jellemző az imidazolokra [14]), $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ (amid-NH), amid-I sáv: 1715, 1691 cm^{-1} (a nagy frekvencia az N-aril-szubsztitúció és az elektronszívó trifluoracetyl-csoport következménye). δH -5:7,56 ppm, s (1H), δNH : $\sim 9,1$ és $\sim 9,5$ ppm, széles jelek, 1-1 H-intenzitással, δArH : $\sim 7,45$ ppm, m (3H) és $\sim 7,75$ ppm, dd (2H). Az orto-protonok dd-jelének elkülönülése a nagyobb δ -értékeknel a konjugáció következménye [15], s a szomszédos heteroaromás gyűrű kialakulásának bizonyítéka, miként a H-5 jel imidazolokra jellemző kémiai eltolódása is. A szénrezonancia-adatok ($\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm): C-2: 144,4^x, C-4: 137,8^x, C-5: 109,2, C-1': 132,0^x, C-2',6': 126,7^x, C-3',5': 130,5^x, C-4': 130,0, C=O: 155,3, $^2\text{J}(\text{F},\text{C})$: 37,1 Hz (*,x: esetleg felcserélhető asszignációk). A 7a,b vegyületek spektrumában jelentkező telített szénatomokat jellemző (83 és 86 ppm közötti) vonalak hiánya, s az őket felváltó és a heteroaromásokra várható eltolódástartományban fellépő C-2,5 jelek a g szerkezet egyértelmű bizonyítékul szolgálnak.

Megjegyezzük, hogy az analóg felépítésű spektrumadatok alapján könnyen azonosítható a 7a,b vegyületekkel rokon származékok szerkezete, akár mindkét diasztereomer elkülöníthető, akár csak az egyik keletkezik. Ekként állapítottuk meg, hogy az izomer 5-metil-4-benzil-amin-származékok esetén is a cisz-izomer keletkezik túlsúlyban, és a sztereoegységes metil- és benzilamin analógok cisz-izomerek 7a (R=Me, CH₂Ph).

Kísérleti rész

Az IR spektrumok KBr pasztillában, vákuum optikás Bruker IFS-11lv típusú, ASPECT 2000 számítógép vezérelt, Fourier transzformációs spektrométerrel készültek.

Az ^1H és ^{13}C NMR spektrumokat 5 és 10 mm-es mintacsőben, hexadeuterodimetilszulfidos oldatban, szobahőmérsékleten WM-250, ill. WP 80-SY típusú Bruker gyártmányú ASPECT 2000 számítógép vezérelt FT-spektrométerekkel vet-

tük fel, belső referensként tetrametilszilánt alkalmazva és lock-szignálként az oldószer ^2H -rezonanciajelét felhasználva.

Az ^1H és ^{13}C NMR spektrumok legfontosabb mérési paraméterei a következők voltak: Mért spektrumtartomány: 5 és 15 KHz, pulzusidő 1 és 3,5 μs ($\sim 20^\circ$ és $\sim 30^\circ$ billenésszög), adatgyűjtési idő: 1,64 s, összegzett spektrumok száma: 16, ill. 2^{10} - 2^{14} ; számítógépmemória 16 K. A jel-zaj viszony javítására exponenciális Lorentz függvényvel szoroztuk az időfüggő spektrumokat ("FID"-eket) a Fourier transzformáció előtt, a transzformált spektrumokra 0,7, ill. 1,0 Hz-es jelszélességeket választva. A ^{13}C NMR méréseknél szélessávú protonlecsatolást alkalmaztunk (lecsatoló teljesítmény ~ 3 W).

ÖSSZEFOGLALÁS

A 2-acetil-3-fenil-1,2,4-oxadiazin-5-tion N-metil-hidroxiilammal a várt 5-(N-hidroxi-N-metil)-imino származék helyett ismeretlen kéntartalmú vegyületté alakul. Ammóniával és primer aminokkal ugyancsak nem a feltételezett 4-imino-, ill. alkil-imino-származékok keletkeznek, hanem két, a rendkívül hasonló spektrumadatok alapján sztereoisomer termék. Az IR, ^1H és ^{13}C NMR spektrumadatokból felderítettük a hidroxiilamin reagenssel képződő termék szerkezetét, amely a kiinduló vegyület N-O kötésének felhasadásával keletkező 2 tiogloxálsav-amid intermedier és a reagens kondenzációs reakciójával kialakuló kelátgyűrűs N-oxid típusú vegyület (3). A feltételezett intermedier 2 szerkezetéből kiindulva nyilvánvalóvá vált, hogy ammóniával és aminokkal gyűrűszükült 2-fenil-5-hidroxi-imidazolin típusú származékok keletkeznek, amelyekben két aszimmetria centrum van, s ezért a fenil- és hidroxiil-szubsztituenseket cis-, ill. transz-helyzetben tartalmazó két diasztereomerjük lehetséges. Ezek a termékek fő- és mellékkomponensei.

SUMMARY

2-Acetyl-3-phenyl-1,2,4-oxazin-5-thione forms with N-methyl-hydroxylamine an unknown sulfur-containing compound instead of the supposed 5-(N-hydroxy-N-methyl)-imino derivative. Ammonia and primer amines yield not the supposed 4-imino and alkyl-imino derivatives, as well, but two stereoisomer product supported by the highly similar spectral data. The structure of the unknown compound formed with hydroxylamine has been elucidated by IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. This is a chelated N-oxide type compound (3) forming via condensation of the reagent and the 2 thiogloxal-amide intermedier arising by the cleavage of N-O bond of the starting compound. Set out from the structure of the supposed intermedier 2 the formation of 2-phenyl-5-hydroxy-imidazoline type derivatives, ring-contracted with ammonia and amines, has become evident. There are two asymmetry centres in these compounds, therefore two diastereomers are possible containing the phenyl and hydroxyl substituents in cis- and trans-position, resp., being the main and side-components of the product.

IRODALOM

1. Sohár P., Stájer G., Bernáth G.: Magyar Kémiai Folyóirat, 90, 170 (1984).
2. Sohár P., Lázár J., Bernáth G.: Kémiai Közlemények, 63, 181 (1985).
3. Sohár P., Kuszmann J.: Kémiai Közlemények, 66, 125 (1986).
4. Vezér Cs., mtsai: Magyar Szabadság 3809/84.
5. J. Zabicky: The chemistry of amids. A "Chemistry of functional groups" sorozatban. (Szerk.: S. Patai.) Wiley-Interscience, New York, 1970, és az ott idézett irodalom.
6. S. Holly, P. Sohár: Theoretical and technical introduction (Bevezető kötet az "Absorption Spectra in the Infrared Region" című sorozathoz. Szerk.: Láng L. és W. H. Pichard.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975, 122.
7. Sohár P.: Szénrezonancia-spektroszkópia. (A kémia újabb eredményei sorozat 59. kötete. Szerk.: Csákvári B.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1984, 16. és 71.
8. Párkányi L., Kálmán A.: Később publikálandó vizsgálatok.
9. Csizér É., Bihari M.: Később publikálandó vizsgálatok.
10. Czugler M., Kálmán A.: Később publikálandó vizsgálatok.
11. Sohár P.: Mágneses magrezonancia-spektroszkópia. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1976, I. kötet, 48–54.
12. Ref. [11], 46.
13. Ref. [6], 71–79.
14. Ref. [6], 85.
15. Ref. [11], 410.

(4R,6R)-4,6-DIMETIL-1,3-DIOXA-2-FOSZFORINÁNOK TÉRSZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA
 ^{31}P , ^{13}C ÉS ^1H NMR SPEKTROSZKÓPIA ALKALMAZÁSÁVAL

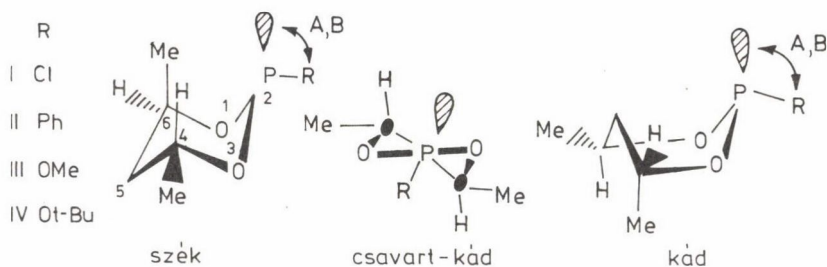
SZALONTAI GÁBOR¹, BAKOS JÓZSEF², TÓTH IMRE²,
 HEIL BÁLINT²

¹Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém;
²Veszprémi Vegyipari Egyetem, Szerves Kémia Intézet, Veszprém)

Királis 1,3-dioxa-2-foszforinánok térszerkezetének meghatározása a gyűrű formájának, valamint a gyűrű szénatomjaihoz és a foszforatomhoz kapcsolódó R-csoportok axiális vagy ekvatoriális térhelyzetének megállapítását jelenti. Előadásunkban négy 4,6-dimetil származék vizsgálatáról számolunk be.

A vegyületeket Verkade eljárása alapján [1], de optikailag tiszta (2R,4R)-pentán-2,4-diolból kiindulva állítottuk elő.

Verkade és munkatársai a mezo és racém elegyek ^1H NMR vizsgálata alapján I és III esetében egymásba alakuló székformák egyensúlyát tételezték fel [1]. I esetében az ^1H NMR spektrum koncentrációfüggését tapasztalták, amit a klóratom intermolekuláris cseréjével magyaráztak.



Miután a ^{13}C NMR adatok nem igazolták egyértelműen a székforma jelenlétét, vizsgálataink során figyelembe vettük a "csavart kád" és "kádformákat", valamint egy gyors "szék-kád" egyensúly lehetőségét is.

Korábbi, a szénatomokon axiális térhelyzetű szubsztituenst nem tartalmazó vegyületeken végzett vizsgálatok [2, 3] általában a 2-R-csoport axiális helyzetét mutatták ki, de pl. az 5-t-Bu vagy 5-N(Me)₂ származékok esetében az ekvatoriális forma volt túlsúlyban.

1. táblázat
I-V vegyületek ^{13}C és ^{31}P NMR adatai*

Vegyület	R	C-4 J(POC)	C-5 J(POCC)	C-6 J(POC)	C-6' ekv. J(POCC)	C-4'ax. J(POCC)	C-2' J(POC)	δ ^{31}P J(POCH) Hz
I (c)	Cl	72,5	38,5	64,6	22,4	22,4	-	+ 180,9
		7,3	7,7	2,2	1,4	1,4		n.m.
II (c)	Ph	68,8	40,0	64,9	22,7	22,7	144,4	+ 148,8
		4,2	7,8	3,4	1,7	1,7	45,1	n.m.
III (b)	OCH ₃	68,75	39,5	60,95	23,0	23,0	49,2	+ 131,7
		6,4	7,4	2,4	1,3	1,3	20,3	11,0 kv
IV (c)	Ot-Bu	68,5	39,7	60,0	23,4	22,9	75,3	+ 128,4
		5,7	7,3	1,7	0,8	2,3	9,1	9,80
V _A (c)**	OCH ₃	65,7	42,7	65,7	22,5	22,4	49,4	+ 127,2
	(ax)	1,8	4,2	1,8	3,2	3,2	-	n.k.
V _B (c)**	OCH ₃	69,7	40,8	69,7	23,3	23,3	48,2	+ 129,0
	(ekv)	2,7	13,5	2,7	1,6	1,6	-	n.k.

b = C₆D₆, c = CDCl₃, n.m. = nem mérhető, n.k. = nem közölték, d = dublett, kv = kvintett.

*A ^{13}C és a ^{31}P kémiai eltolódások ppm-ben vannak megadva a TMS-hez, illetve a 85%-os H₃PO₄-hez viszonyítva. A közölt adatok ^{32}C -on, 20, illetve 32,1 MHz mérési frekvencián nyert értékek.

**Irodalomból átvett adatok [4].

^{13}C NMR vizsgálatok

Az I-IV vegyületek ^{13}C és ^{31}P NMR adatait az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az összehasonlítás kedvéért megadtuk III akirális (mezo) analógjának két diasztereomerjére (V_A , V_B) vonatkozó adatokat is [4].

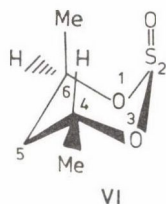
A ^{13}C spektrum sávszáma alapján A és B együttes jelenléte kizárható, valamelyik forma túlsúlya vagy gyors $A \rightleftharpoons B$ egyensúly tételezhető fel.

A C-5 és a C-4', C-6' metil szénatomok hozzárendelése egyértelműen adódik a kémiai eltolódás értékekből.

Ismeretes, hogy a $J(\text{POCC}_5)$ csatolási állandók érzékenyek C-5 és a foszfor magános elektronpárjának relatív helyzetére (ld. a szék konformerizációjú 5A és 5B ($J(\text{POCC}_5)$ értékeket). I és IV $J(\text{POCC}_5)$ értékei azonban a két szélső érték közé esnek. Egy gyors $A \rightleftharpoons B$ cserét azonban sem a mért kémiai eltolódás értékek, sem a többi $J(\text{POC})$, illetve $J(\text{POCC})$ csatolási állandók nem támasztanak alá.

A hattagú heterogyűrűs vegyületek gyűrűformájára is általánosan elfogadott ciklohexán, illetve metil helyettesített ciklohexán analógia alapján [5] C-4 és C-6 közötti 4-8 ppm eltolódáskülönbség, valamint a két metilcsoport közel azonos helyzete nem magyarázható.

Hellier és Phillips a közelmúltban közölték analóg kénvegyületek (1,3-dioxa-2-tián-2-oxid) ^{13}C NMR adatait [6]. A vegyületek többségében a gyűrű székformáját állapították meg, azonban a 4(ax), 6(ekv)-dimetil származék esetében (VI) "torzult székformára" következtettek. Mivel a VI esetben mért ^{13}C kémiai eltolódás értékek (1. táblázat) közel esnek I-IV megfe-



lő szénatomjaira kapott értékekhez, a két gyűrű azonos térszerkezete feltelezhető.

Megvizsgálva a "csavart kád" és "kádforma" valószínűségét, azt mondhatjuk, hogy egyik sem zárható ki a ^{13}C adatok alapján, sőt a C-4', C-6' metilcsoportok azonos helyzete a "csavart kádforma" esetében jól értelmezhető,

hiszen ott mindkét metilcsoport ekvatoriális helyzetet foglal el. A tiszta "kádformában" az 1,3 szün-diaxiális kölcsönhatások száma kevesebb, mint a "szék" esetében. A C-5 szénatom és az R-csoport között fellépő kölcsönhatás pedig a gyűrű foszfor végének viszonylagos "lapultsága" miatt kevésbé jelentős [1]. Végezetül a gyors gyűrűinverzió (pl. szék-szék) lehetőségével is számolni kell, ez is érthetővé tenné a metilcsoportok közel eső kémiai eltolódását.

^{13}P NMR vizsgálatok

I-IV vegyületek ^{31}P NMR adatait az 1. táblázat tartalmazza. Az észlelt kémiai eltolódás értékek sorrendje megfelel a várákozásnak [7]. A proton csatolt ^{31}P NMR spektrumból nyert POCH csatolási állandók térszerkezeti információkat tartalmaznak. III és IV esetében egyértelműen megállapítható volt, hogy az egyik metin protonnal létrejövő csatolás értéke kb. 10 Hz, míg a másikkal lényegesen kisebb ($\sim 2-3$ Hz). I és II esetében ezeket az adatokat nem tudtuk meghatározni a klóratom kvadrupol természeté, illetve a fenilcsoport aromás protonjaival fellépő csatolások miatt.

^1H NMR vizsgálatok

A 80 és 250 MHz-en mért NMR adatokat a 2. táblázat tartalmazza. 80 MHz-en I és II spektrumai a hőmérséklettől, koncentrációtól, illetve oldószertől függően változtak (1. ábra). I esetében a jelenséget Verkade és munkatársai is észlelték [1] és azt a klóratom intermolekuláris cseréjével magyarázták.

II esetében csak a benzolban felvett spektrumban észleltünk sávszélesedést, a hőmérséklet emelésével a sávok megélesedtek.

Érdekes módon H-4 és H-6 mindkét esetben időátlagolt közös jelet adott. Azonban míg I tömény oldatból vagy emelt hőmérsékleten felvett spektrumaiban a két metil dublett gyakorlatilag összeolvadt, addig II spektrumában a metiljelek a hőmérséklet növelésekor kiélesedtek és némileg változtatták helyüket. Ugyanakkor a spektrum nem változott az oldat töménységének változtatására. A 250 MHz-en felvett spektrumok — hasonlóan a ^{13}C NMR spektrumokhoz — nem mutatták a fenti jelenségeket, H-4 és H-6 metinprotonok jelei különváltan jelentek meg. Ezzel szemben VI és IV spektrumaiban már 80 MHz-en különváltan jelentek meg H-4 és H-6 jelei, egyetlen stabil forma túlsúlyára utalva.

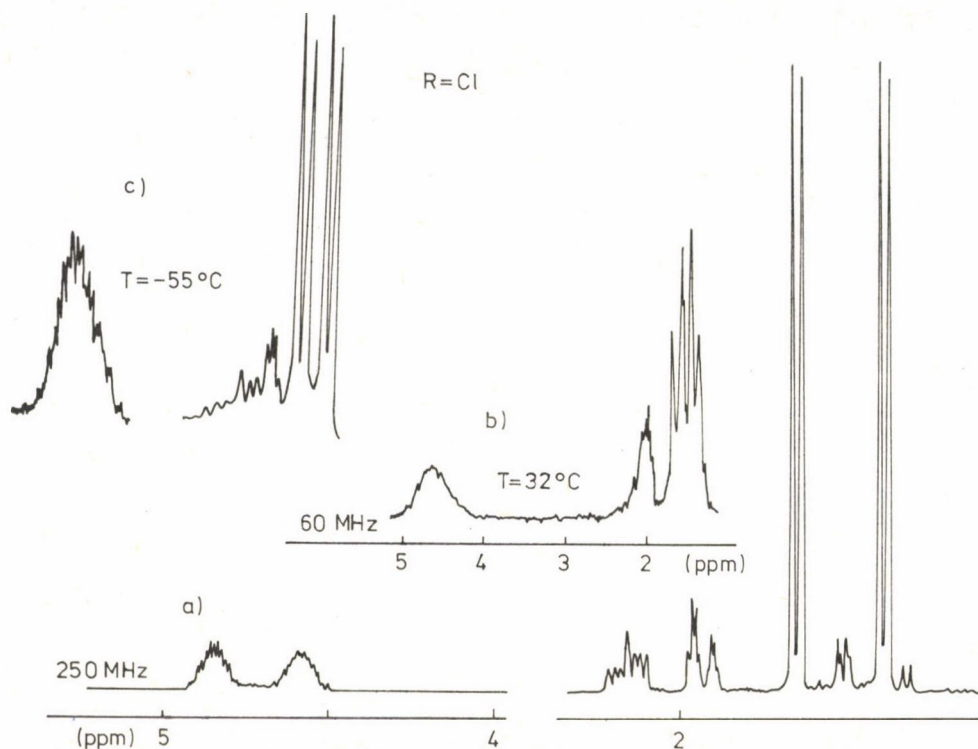
2. táblázat

I-IV vegyületek ^1H NMR kémiai eltolódás és P...H csatolási állandó értékei*

Vegyület	R	H-4 J(POCH)	H-5,5' J(POCCH)	H-6 J(POCH)	H-4' J(POCCH)	H-6' J(POCCH)	H-2' J(POCH)	H-2''	Megjegyzés
I (c)	Cl	4,65m	2,0m	4,65m	1,35da	1,35da			Szobahőmérsékleten széles jelek, -55°C -on kiélesedtek
	(80 MHz)	n.m.	n.m.	n.m.	<1 Hz	<1 Hz			
I (c)	Cl	4,85	2,03m	4,57m	1,36	1,63			
	(250 MHz)	5,5 Hz	1 Hz	11 Hz	<1 Hz	<1 Hz			
II (b)	Ph	4,17sp	1,35m	4,17	0,93d	1,09d	7,5m		Szobahőmérsékleten széles, 80°C -on éles jelek
	(80 MHz)	n.m.	n.m.	n.m.	<1 Hz	<1 Hz	n.m.		
II (c)	Ph	4,35m	1,65m	4,35m	1,16d	1,34d	7,4m		CDCl_3 -ban már szobahőmérsékleten is éles jelek
	(80 MHz)	n.m.	n.m.	n.m.	<1 Hz	<1 Hz	n.m.		
III (b)	PMe	4,46(12)	1,65m	4,05m	1,04d	1,39d	3,28d		
	(250 MHz)	3,3 Hz	<1 Hz	10 Hz	<1 Hz	<1 Hz	12,2 Hz		
IV (c)	Ot-Bu	4,7m	2,0m	4,3m	1,2d	1,5d		1,4s	
	(250 MHz)	3,3 Hz	<1 Hz	9,7 Hz	<1 Hz	<1 Hz		n.m.	

a = felcserélhető hozzárendelés, b = D_6D_6 , c = CDCl_3 , m = multiplett, d = dublett, sp = szeptett, n.m. = nem volt megállapítható.

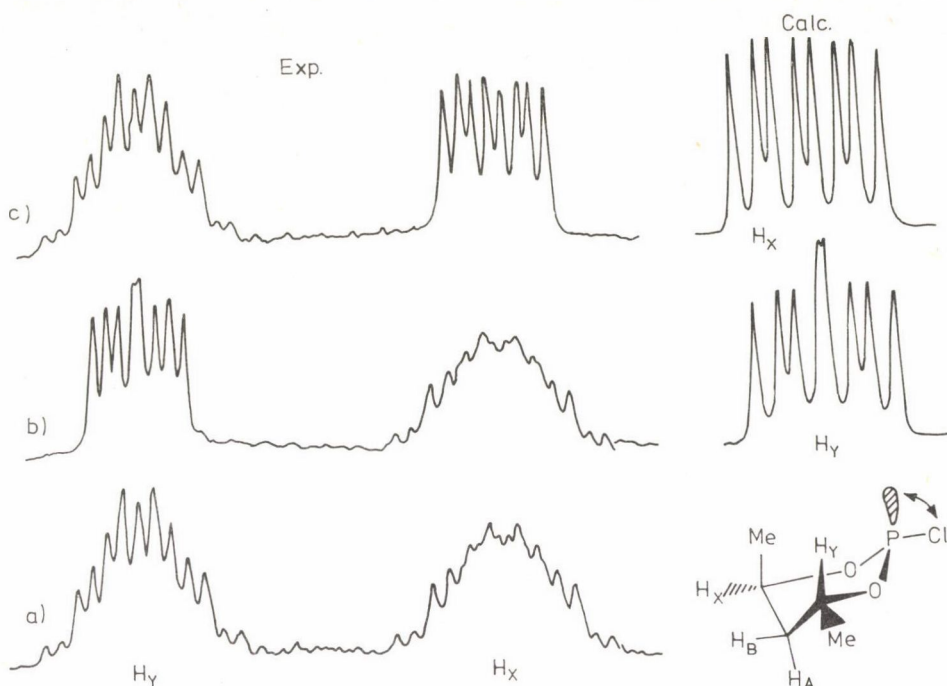
*A kémiai eltolódási értékek ppm-ben vannak megadva a TMS-hez képest.



1. ábra. I ^1H NMR spektrumai CDCl_3 -ban felvéve (a) 250 MHz-en, (b) 60 MHz-en 32°C -on és (c) 60 MHz-en -55°C -on

A gyűrű térszerkezetének megállapításához a gyűrű protonok vicinális csatolásai, valamint a $J(\text{POCH})$ csatolási állandók ismerete szükséges [8]. Ezeket az állandókat kettős rezonancia [9] mérésekkel, spin-szimulációs számításokkal [10] és kétdimenziós spektrumok (2D-J) [11] felvételével határoztuk meg.

Ezek alapján I esetben (2. ábra) az alábbi csatolási állandókat határoztuk meg: $J(\text{POCH}_4) = 5,5 \text{ Hz}$, $J(\text{H}_4\text{CCH}_5) = 9 \text{ Hz}$, $J(\text{H}_4\text{CCH}_5) = 3 \text{ Hz}$, $J(\text{POCH}_6) = 11 \text{ Hz}$, $J(\text{H}_6\text{CCH}_5) = 5 \text{ Hz}$ és $J(\text{H}_5\text{CCH}_5) = 3 \text{ Hz}$. A $J(\text{H}_4\text{CCH}_5)$ nagy értéke H_4 és H_5 , transz diaxális helyzetét, H_6 proton megfelelő csatolásai pedig annak ekvatoriális helyzetét bizonyítják. Ezek az adatok jól egyeznek Bentrude és Hargis által az 5-t-Bu-2-klór-1,3-dioxo-2-foszfordinánra közölt értékekkel [2], amelyekből a gyűrű székformájára következtettek.



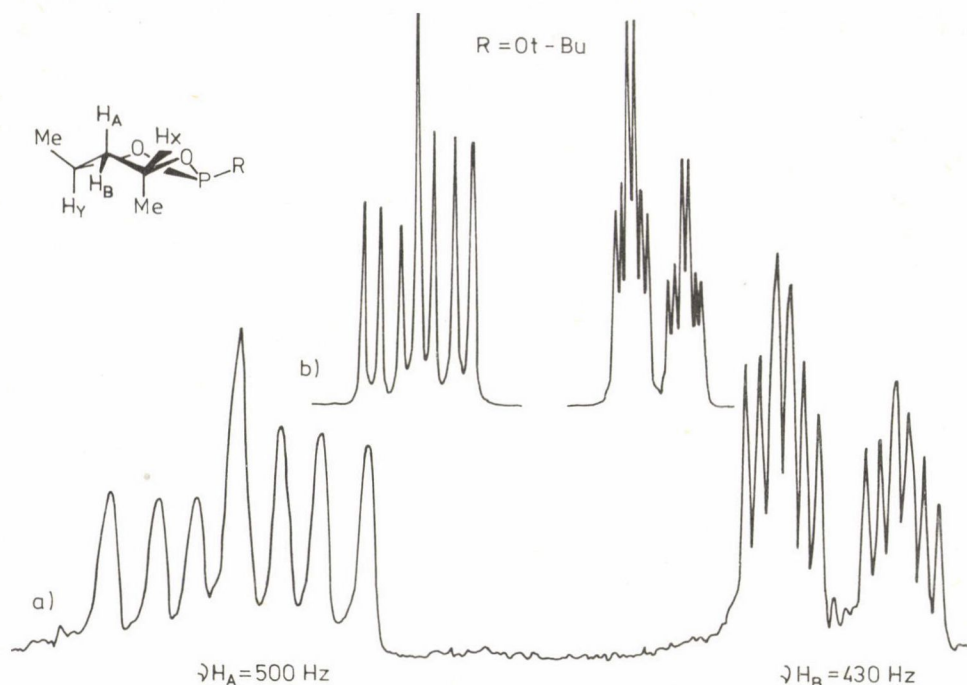
2. ábra. I kísérleti és számított kettősrezonancia spektrumai (a) alapállapot, (b) a nagyobb térerőnél lévő metiljellel besugározva, (c) a kisebb térerőnél lévő metiljellel besugározva (250 MHz, CDCl_3 , metin tartomány)

Mivel II, III és IV esetében is hasonló értékeket kaptunk (3. ábra), a vegyületek feltehetően azonos "szék" vagy "torzult székformájúak", ennek megfelelően a "csavart kád" lehetősége kizárható. A "kád" és a "kád szék" egyensúlyi formák a POXH_{ax} és POCH_{ekv} csatolási állandók mért értékei alapján vehetők el. Az előbbi esetében ezekre közel azonos értékeket, az utóbbi esetében pedig az axiális és ekvatoriális állapotok átlagának megfelelő értéket kellene kapnunk. Ezzel szemben a mért értékek megfelelnek az irodalomban a székformára közöltekkel [8].

Következtetések

Gyűrű-konformáció

Mint láttuk, egy ciklohexán jellegű "tiszta székforma" ellentmondásban van a ^{13}C NMR adatokkal, ugyanakkor az ^1H NMR adatok a gyűrű székjellegét



3. ábra. IV kísérleti (a) és számított (b) ^1H NMR spektrumai
(250 MHz, CDCl_3 , metilén tartomány)

bizonyítják. Miután mind az 1,3-dioxa-2-foszforinánok, mind az 1,3-dioxa-2-tián-2-oxidok röntgendiffrakciós mérések alapján nyert geometriai adatai meglepően jól egyeznek a ciklohexán megfelelő adataival [12], a "szokatlan" viselkedést a C-4-en lévő axiális helyettesítőnek kell tulajdonítanunk. Ez egybevág Hellier és Phillips ^{13}C NMR-es méréseivel is, akik csak axiális metilcsoportot tartalmazó származékok esetében következtettek "nem székhformára" [6]. Feltételezésünk szerint egy "torzult székhformáról" van szó, amely a foszfor végén erősen lapult még az axiális helyettesítőt (C-4 vagy C-6 szénatom) nem tartalmazó 1,3-dioxa-2-foszforinánokhoz képest is [1].

Stabil foszfor konfiguráció mellett az R-csoport transz- vagy cisz-helyzetet vehet fel az axiális metilhez képest. R-transz-állása esetén nincs 1,3-szün-diaxiális kölcsönhatás R és a C-6' metil között, ami csökkentené a metilcsoport kémiai eltolódását. A lapultság következtében a magános pár és C-4' hasonló kölcsönhatása elhanyagolható méretűvé válhat. Ezen túlmenően azonban a székhforma enyhe elcsavarodása is feltételezhető, miáltal csökken

az axiális H-4 proton és a C-6' metil közötti térbeli kölcsönhatás, ami C-6' jelének további paramágneses eltolódását eredményezheti.

A gyűrű azonban alapvetően székformában marad, feltehetően ez a legkedvezőbb az oxigénatomok és a foszforatom magános elektronpárjainak "nyitott" elhelyezkedése szempontjából [13].

Foszfor konfiguráció

A foszfor konfigurációját illetően a POCH csatolási állandók általában nem irányadók [8]. Az analóg 2-etoxi-4-metil-1,3-dioxa-2-foszforinánban Bodkin és Simon az etoxicsoport transz-térállását állapították meg [14]. Az a tény, hogy az általunk vizsgált vegyületekben az R-csoport méretének változása semmilyen hatást nem gyakorolt a C-4, C-5 és C-6 szénatomok kémiai eltolódására (l. táblázat) (pl. az -OMe és R-Ot-Bu esetében) R-csoport transz-helyzetét támasztja alá.

Hőmérséklet, oldószer és koncentrációfüggés

Az I és II esetében tapasztalt cserefolyamatok okát keresve a gyűrű és/vagy foszforinverzió lehetőségét kell számításba venni. Mint már említettük, I esetében Verkade és munkatársai az észlelt jelenséget a klóratomok foszforinverzióval egybekötött intermolekuláris cseréjével magyarázták [1]. 2-klór-dioxa-foszfolánok esetében is koncentrációfüggő intermolekuláris klórcserét és a foszforon végbemenő sztereomutációt tapasztaltak [8]. Saját méréseink is megerősítették a folyamat koncentráció- és hőmérsékletfüggését (l. ábra). A cserefolyamatok jellege és értelmezése azonban eltér az I és II esetében. I esetében az egyidejű, az ^1H NMR időskálán (80 Hz) gyors gyűrű- és foszforinverzió valóban időátlagolt C_2 szimmetriához vezetne, amit az ^1H spektrum alá is támaszt. Hígítás vagy hőmérséklet csökkenésének hatására a folyamat lelassul és csak egyetlen konformer jelenlétét lehet kimutatni. Ezt bizonyították a 250 MHz-es mérések is, amely térerőnél felvett spektrum minden lényeges vonását tekintve azonos volt III és IV spektrumaival. Ez viszont azonos molekulák egymásba alakulását tételezi fel. Mindez azonban nem bizonyítja egyértelműen a klóratom intermolekuláris cseréjét, csak a gyűrűinverziótól független egyidejű foszforinverziót, amely intramolekuláris természetű is lehet.

II esetében (R = fenil) azonban a C_6D_6 -ban észlelt cserefolyamat nem vezet C_2 szimmetriához (mint láttuk, bár H-4 és H-6 közös időátlagolt jelet

adott, H-5 és H-5' triplett jellegű felhasadást mutatott, de a két metilcsoport nem olvadt össze, hanem helyét változtatva kiélesedett). Hasonló jelenséget észleltek Overberger és munkatársa [6] hőmérsékletfüggő ^1H NMR vizsgálata során [13]. 190°C -on H-5-5 metilén protonok egy éles triplettet, a metilcsoportok két dublettet adtak, utóbbiak a hőmérséklet változásával helyüket változtatták. Ebből az S=0 csoport axiális és ekvatoriális helyzetének megfelelő diasztereomerek egyensúlyára következtettek gyűrűinverzió vagy a kén piramidális inverziója útján.

Ennek alapján II C_6D_6 -os oldatában is egy gyors gyűrűátfordulás tétélezhető fel, ami a megfelelő csatolódások átlagolódását okozza. A foszfor konfigurációja azonban változatlan marad, amiatt nem észlelünk C_2 szimmetriát az ^1H spektrumban.

II ^{13}C NMR spektrumát C_6D_6 -ban is felvéve egy másik, kis mennyiségben jelen levő izomer sávjai is megjelentek, feltételezésünk szerint ez az R-csoportot cisz-helyzetben tartalmazó forma. A két izomer gyűrűinverzióval egymásba alakulhat.

Köszönetnyilvánítás. Köszönetünket fejezzük ki Sohárr Pál professzornak a témában nyújtott tanácsaiért és Pelczér Istvánnak a 250 MHz-es ^1H NMR spektrumok készítéséért, valamint a kettős rezonancia és 2D-J kísérletek elvégzéséért.

ÖSSZEFOGLALÁS

^{13}C , ^1H és ^{31}P NMR vizsgálatokat folytattunk királis 1,3-dioxa-2-foszfórinán származékok gyűrűformájának és foszfor konfigurációjának megállapítására.

Korábbi ^1H NMR vizsgálatok a székformák egyensúlyát tétélezték fel. A ^{13}C NMR adatok nem bizonyították ezt egyértelműen.

A 250 MHz-es és ^1H NMR spektrumok, kettős-rezonancia kísérletek és két-dimenziós NMR térképek azonban a gyűrű szék jellegét támasztották alá. A két lehetséges (a foszforatom szubsztituensének térhelyzetétől függő) diasztereomer közül a legtöbb esetben csak az egyiket lehetett kimutatni. A ^{13}C adatok értelmezésében egy, a foszforatomot tartalmazó végén, erősen lapult székformát kell feltételeznünk, amelyben az R-csoport transz-térállású az axiális metilcsoportéhoz képest.

SUMMARY

C-13, H-1 and P-31 NMR investigation have been carried out to determine the ring stereochemistry and phosphorus configuration of four 1,3,2-dioxaphosphorinane derivatives. On the basis of an earlier H-1 NMR study these compounds were suggested to exist as interconverting chair forms. However, our C-13 NMR data do not support this view unambiguously.

250 MHz H-1 NMR spectra, double resonance (DR), two-dimensional (2D-J) and spin-simulation experiments prove the chair character of the ring. Depending on the position of R, two diastereomers may exist but in most cases only one predominating form was detected.

To interpret the C-13 data we have to suspect a ring which is strongly flattened at the phosphorus end and possesses stable phosphorus configuration. In the dominating form R is trans to the axial methyl group.

I R O D A L O M

1. White, D. W., Bertrand, R. D., McEwen, G. K., Verkade, J. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7125 (1970).
2. Bentrude, W. G., Hargis, J. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7136 (1970).
3. Bentrude, W. G., Tan, M. W., Yee, K. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 97, 753 (1975).
4. Haemers, M., Ottinger, R., Zimmermann, D., Reisse, J.: *Tetrahedron* 9, 3539 (1973).
5. Gaudemer, A.: *Determination of Configuration by Spectroscopic Methods (Stereochemistry Vol. 1., Ed. Kagan, H. B.) Chapter 2, 105-108.* G. Thieme Publishers, Stuttgart (1977).
6. Hellier, D. G., Phillips, A. M.: *OMR* 18, 178 (1982).
7. Quin, L. F.: *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, Wiley-Interscience, New York (1981).
8. Maryanoff, B. E., Hutchins, R. O., Maryanoff, A.: *Stereochemical Aspects of Phosphorus-Containing Cyclohexanes*, Topics in Stereochemistry, Vol. 11., Interscience Publishers, London (1980).
9. Shaw, D.: *Fourier Transform NMR Spectroscopy*, Elsevier Scientific Publ. Comp., Amsterdam (1976).
10. SIMEQ Program, Varian Assoc., Palo Alto, USA.
11. Benn, R., Günther, H.: *Angew. Chem.* 95, 385 (1983).
12. Romers, C., Altona, C., Buys, H. R., Havinga, E.: *Topics in Stereochemistry*, Vol. 5., 39-98, Wiley-Interscience, London (1970).
13. Ovenberger, C. G., Kurtz, T., Yaroslavsky, S.: *J. Org. Chem.* 30, 4363 (1965).

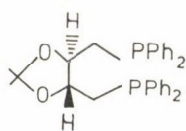
ASZIMMETRIKUS HOMOGENKATALITIKUS HIDROGÉNEZÉS INTERMEDIÉREINEK VIZSGÁLATA
 ^{31}P NMR SPEKTROSZKÓPIA ALKALMAZÁSÁVAL

BAKOS JÓZSEF¹, TÓTH IMRE¹, SZALONTAI GÁBOR²,
 HEIL BÁLINT¹

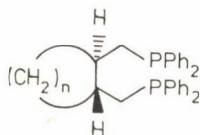
(¹Veszprémi Vegyipari Egyetem, Szerves Kémia Intézet Veszprém;
²Nehézevegyipari Kutató Intézet, Veszprém)

Az átmenetifém-organikus kémia látványos fejlődésében kiemelkedően nagy jelentőségű a prokirális szubsztrátumok aszimmetrikus hidrogénezését katalizáló komplexek felfedezése. A megállapítás igazságának indoklására elegendő a kelátképző ditercier foszfinokkal módosított ún. Wilkinson-féle katalizátor $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [1] kötetekre menő szakirodalmi anyagára utalni [2–4].

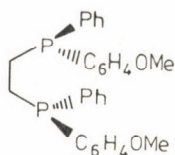
Az (R,R)- és (S,S)-2,3-0-izopropilidén-2,3-dihidroxi-1,4-bisz(difenilfoszfino)-bután ((-)- és (+)-DIOP, Ia és Ib) [5], az (R,R)- és (S,S)-transz-1,2-bisz(difenilfoszfino)-metil-cikloalkánok (II) [6–7], az (R,R)-1,2-bisz[(o-metoxi-fenil)-fenilfoszfino]-etán (DIPAMP, III) (2S,3S)-bisz(difenilfoszfino)-bután (S,S-CHIRAPHOS, IV) [9] és az (R)-1,2-bisz(difenilfoszfino)-propán (R-PROPHOS, V) [10] Rh(I) komplexei 60–100%-os optikai hozammal hidrogéneznak Z- α -(acil-amino)-akrilsavakat aminosav származékokká.



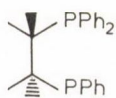
(Ia)



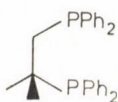
(II) (n=2-4)



(III)

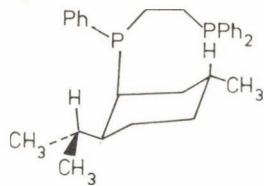


(IV)

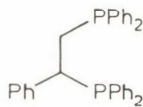


(V)

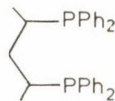
A nemzetközi versenybe bekapcsolódva számos új, királis ligandumot (VI-X) állítottunk elő.



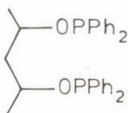
(VI) [11]



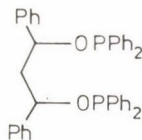
(VII) [12]
PHENPHOS



(VIII) [13-14]
BDPP



(IX) [14]
BDPOP



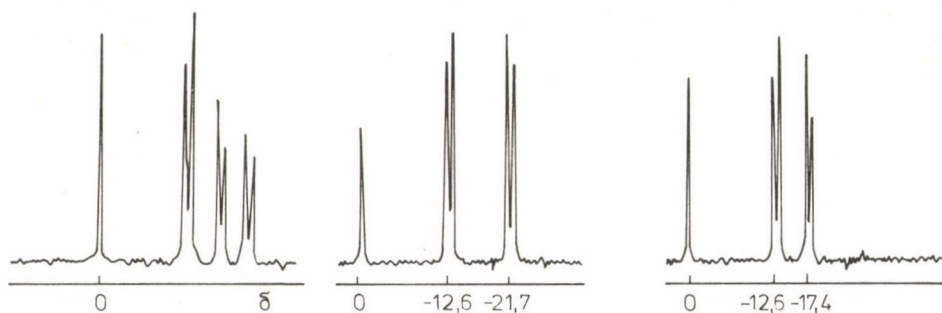
(X) [15]
BDPODP

A vegyületek (VI-X) Rh(I)komplexei igen aktív és enantioszelektív katalizátort adtak C=C, C=O és C=N kötést tartalmazó prokirális szubsztrátumok hidrogénezése során. Az elért eredmények indítottak arra, hogy a ^{31}P NMR alkalmazásával felderítsük a katalitikus folyamat intermedierjeit.

A foszforatomon és a terminális csoporton egyaránt királis neomentil származék ^{31}P NMR spektrumán a $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2$ molekularészre egy dublettet (két dublettet átfedi egymást), a $(\text{Nmen})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PCH}_2$ molekularészre két dublettet kaptunk és ez — a várakozásnak megfelelően — két diasztereomer jelenlétére utal. A foszforatom konfigurációjában különböző diasztereomereket frakcionált kristályosítással választottuk el. Az elválasztást ^{31}P NMR spektroszkópiás úton követhettük (1. ábra).

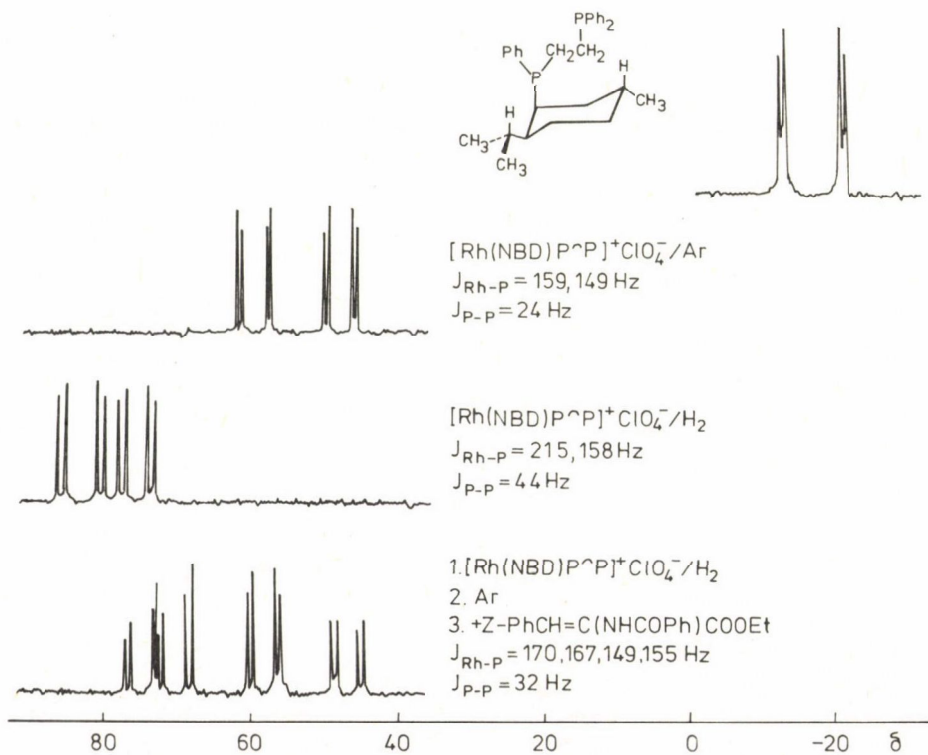
A tetragonális szerkezetű Rh(I)komplexből hidrogénatmoszférában a dién (NBD = biciklo[2,2,0]hepta-2,5-dién) kihidrogéneződik és helyét két oldószermolekula foglalja el. Ha a katalizátorunkhoz szubsztrátumot (Z- α -(benzoiil-amino)-fahéjsav-etilészter) adunk, a lehetséges négy ródiüm-enamid komplexből (két szerkezeti izomer és azok megfelelő diasztereomer párja képződhet) kettő azonosítható a spektrumon (2. ábra).

Az 1. táblázatban a metanolban azonosított intermedierek ^{31}P NMR adatait tüntettük fel néhány sikeresen alkalmazott ligandum példáján. A katalitikus ciklus kiindulási tetragonális ródiüm-dién komplexe a foszfin minőségétől függetlenül 150 Hz körüli ródiüm-foszfor csatolási állandóval rendelkezik. A kémiai eltolódások különbségét nem lehet egyértelműen a gyűrűfeszültségre



1. ábra. (Nmen)PhPCH₂CH₂PPh₂ diasztereomerek ³¹P NMR spektrumai

visszavezetni [18], mivel maguk a ligandumok is eltérő kémiai eltolódásnál jelentkeznek. A nem ekvivalens foszforatomokat tartalmazó ligandumoknál foszfor-foszfor és kétféle ródium-foszfor csatolással is számolnunk kell.



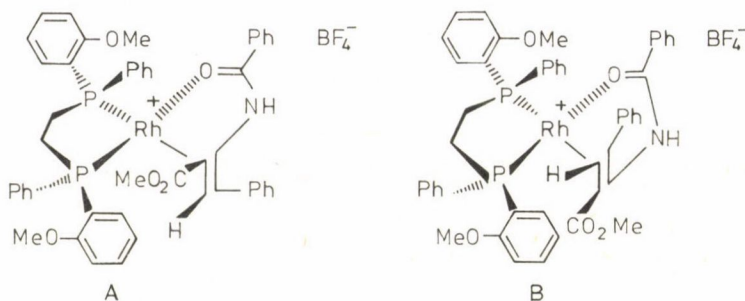
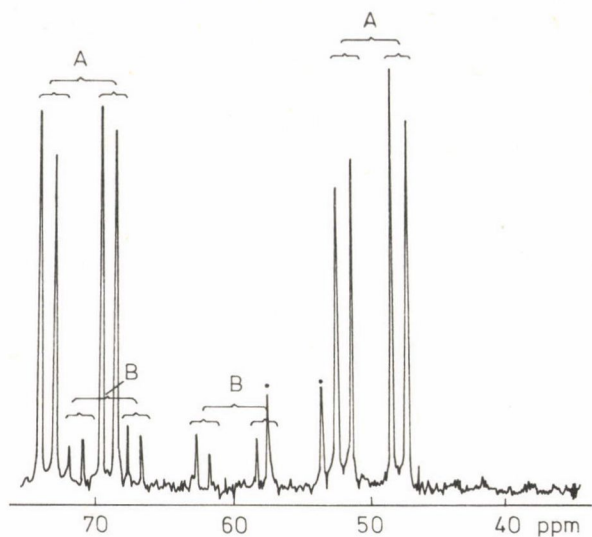
2. ábra. (Nmen)PhPCH₂CH₂PPh₂ ligandummal képzett intermedierek ³¹P NMR spektrumai

1. táblázat

Az aszimmetrikus homogén katalízis intermedierjeinek ^{31}P NMR paraméterei CD_3OD -ban.
Kémiai eltolódások, ppm ($J_{\text{Rh-P}}$, Hz) ^a

Ligandum			$[\text{Rh}(\text{NBD})\text{P}_2]^+$	$[\text{RhP}_2(\text{CD}_3\text{OD})_2]^+$	$[\text{RhP}_2(\text{AFS})]^+$ ^{b)}
CHIRAPHOS (IV)	19	-10,7	56,9(153)	83,9(200)	72,9(159), 60,4(153)
PROPHOS (V)	19	1,7-20,6 ($J_{\text{P-P}} = 20,6$)	60,5(172), 418 (139) ($J_{\text{P-P}} = 34$)	86,7(204), 68,9(202)	75,3(163), 43,5(157) ($J_{\text{P-P}} = 45$) 62,9(158), 59,9(156) ($J_{\text{P-P}} = 45$)
DIOP (Ia)	20-21	-24,1	16,2(153)	42,6(197)	34,1(150), 7,8(150) ($J_{\text{P-P}} = 43$)
PHENPHOS (VII)		-22,2 + 2,3 ($J_{\text{P-P}} = 15$)	8,5(156), 41,0(158) ($J_{\text{P-P}} = 37$)	95,5(206), 65,0(200) ($J_{\text{P-P}} = 59$)	92,5(162), 44,0(154) ^{c)} ($J_{\text{P-P}} = 49$) 74,5(156), 58,0(159) ^{c)} ($J_{\text{P-P}} = 49$)
VI		-12,6 -21,7 ($J_{\text{P-P}} = 32$)	59,0(159), 47,5(149) ($J_{\text{P-P}} = 20$)	82,3(215), 76,5(158) ($J_{\text{P-P}} = 44$)	74,5(170), 46,8(155) ^{c)} ($J_{\text{P-P}} = 32$) 70,8(167), 58,2(149) ^{c)}
BDPP (VIII)		- 0,5	24,0(149)	55,6(192)	
BDPOP (IX)		106	134,3(172)	150 (232)	

^a 85%-os H_3PO_4 -hoz képest downfield (+) tartományban, szobahőmérsékleten; ^{b)} AFS = Z- α -(acetyl-amino)-fahéjsav; ^{c)} Z- α -(benzoyl-amino)-fahéjsav-etilésztert alkalmaztunk.



3. ábra. A $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\alpha\text{-}(\text{benzoyl-amino})\text{-fahéjsav-metilészter})]^+$ komplex ^{31}P NMR felvétele

A hidrogénezés során nyert metanolos komplex nagy kémiai eltolódása és nagy ródium-foszfor csatolási állandója a metanol és a foszforatom különböző transz-hatásával magyarázható [16]. A monotercier foszfinok esetén is hasonló értékeket kapunk, ezért itt is cisz-helyzetű foszforatomokat kell feltételezni. Itt kívánjuk megjegyezni, hogy a metanolos komplex további hidrogénezésekor monotercier foszfinok felhasználásakor oktaéderes dihidro-komplex keletkezik ($J_{\text{Rh-P}} = 120 \text{ Hz}$) [7–8], kelátképző foszfinok felhasználásakor ezt a vegyületet ez ideig nem detektálták. Az utóbbi esetben valószínűleg először a tetragonális ródium-szubsztrátum komplex képződik, amit már számos esetben sikerült azonosítani (1. táblázat).

Úgy tűnt, hogy a spektroszkópiai eredmények elvezettek az aszimmetrikus indukció eredetéhez. Brown és munkatársai [21] a $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(Z\text{-}\alpha\text{-(benzoi- il-amino)-fahéjsav-metilészter})]^+$ komplexet vizsgálták (3. ábra). Mivel a két diasztereomer aránya különösen jól egyezett a hidrogénezés során képződött enantiomerek arányával, arra a következtetésre jutottak, hogy a reakció enantioszelektivitását a diasztereomer intermedierek aránya határozza meg.

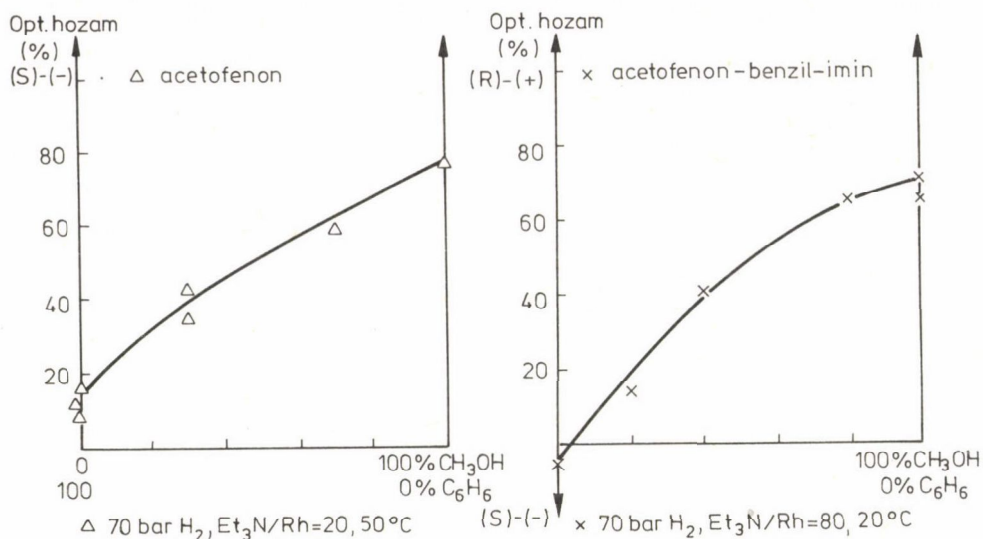
A hidrogénnek a C=C kötés "re-si" oldalán történő addíciója (S)-aminosavat, a "si-re" oldalon való addíciója (R)-aminosavat ad. A hidrogénezési kísérletek (S)-aminosavat eredményeztek, ezért feltételezhető volt, hogy a spektrumon jelentkező négy vonalból a két intenzívebb ahhoz a szubsztrátum komplexhez rendelhető ("A"-szerkezet), amelyből a termék képződése végbe- megy. Hasonló eredményre jutottunk VI-VII ligandum vizsgálata során (2. áb- ra).

Halpern és munkatársai [22–24] röntgenszerkezeti és kinetikai vizs- gálatokkal bebizonyították, hogy a fenti elképzelés nem helytálló, ugyanis atmoszférikus hidrogén nyomáson végzett hidrogénezésnél a nagyobb mennyiség- ben képződő enantiomer a kis koncentrációban lévő diasztereomerból száрма- zik, mivel az utóbbi hidrogénezésének sebességi állandója három nagyságrend- del nagyobb, mint a nagyobb egyensúlyi koncentrációban jelen lévő diaszte- romeré.

A BDPP (VIII) felhasználásával széleskörűen alkalmazható katalizátorokat nyertünk, mert a szokásos reakciókörülmények mellett nemcsak dehidro-amino- savak esetén, hanem prokirális C=O vagy C=N kötést tartalmazó vegyületek hidrogénezésekor is, az irodalomban ismert legnagyobb enantioszelektivitás értékeket megközelítő vagy meghaladó értékeket értünk el [13].

Részletes vizsgálataink során megállapítottuk, hogy az "in situ" $([\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2 + \text{BDPP})$ előállított katalizátornál az optikai hozam jelentős mértékben függ az alkalmazott oldószer összetételétől. Amint azt a 4. ábrán láthatjuk, a katalizátorrendszer enantioszelektivitása mind az N-(α -metil- benzilidén)-benzil-amin, mind az acetofenon esetén nő a metanol/benzol arány növelésével.

A katalizátorrendszer vizsgálatát ezúttal is ^{31}P NMR spektroszkópiás ú- ton végeztük. Megállapítottuk, hogy CD_3OD -ban az "in situ" rendszer egy dub- lettet (δ 29,8 ppm, $J_{\text{Rh-P}} = 149$ Hz) ad. A kipreparált $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{BDPP})]\text{ClO}_4$ ionos komplex azonos spektrumot ad, tehát metanolos oldatban az "in situ" rendszerben is ionos komplex van jelen, vagyis a klór koordinációjával itt nem kell számolnunk. A felvételt C_6D_6 -ban végezve nyolc jelet (δ 39,3 ppm, $J_{\text{Rh-P}} = 132$ Hz, $J_{\text{P-P}} = 60$ Hz; δ 12,2 ppm, $J_{\text{Rh-P}} = 130$ Hz, $J_{\text{P-P}} = 60$ Hz) ka-



4. ábra. Az oldószer-összetétel hatása az optikai hozamra

punk, ami arra utal, hogy a komplexben egymással nem ekvivalens két foszforatom van. A mérést CD₂Cl₂-ban végrehajtva egy dublett (δ 25,3 ppm, $J_{\text{Rh-P}} = 133$ Hz) jelenik meg. Ha az oldat hőmérsékletét csökkentjük, akkor -78 °C-on "kifagyasztható" az a komplex, amelyet C₆D₆-ban szobahőmérsékleten azonosítottunk.

Ahhoz, hogy a mérési eredményeket értelmezni tudjuk, CD₂Cl₂-ban szobahőmérsékleten egy tetragonális piramisos és egy trigonális bipiramisos szerkezetű komplex dinamikus egyensúlyát kell feltételeznünk [25].



Az N-(α -metil-benzilidén)-benzil-amin és az acetofenon hidrogénezésekor tehát — a metanol/benzol arány változtatása során — a katalizátor alapvető sajátságait a kovalens (trigonális bipiramisos szerkezetű) és az ionos (tetragonális szerkezetű) komplexek egyensúlya határozza meg.

ÖSSZEFOGLALÁS

^{31}P NMR spektroszkópiát alkalmaztunk $[\text{Rh}(\text{NBD})-(\text{ditercier foszfin})]^+$ komplexek és hidrogén reagáltatásakor oldatban keletkező hidrogénező katalizátor-intermedierek természetének vizsgálatára. Az így nyert komplexeket Z- α -(acil-amino)-fahéjsav észterrel reagáltattuk és tanulmányoztuk. Különböző oldószerekben vizsgáltuk a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ reakcióját királis 2,4-bis(difenilfoszfino)-pentánnal.

SUMMARY

^{31}P NMR spectroscopy was utilized to determine the nature of the hydrogenation catalyst species present in solution on treating the complexes $[\text{Rh}(\text{NBD})-(\text{diphosphine})]^+$ with hydrogen. Reaction of the generated species with Z- α -acylaminocinnamic acid ester was also studied. Reaction of $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ with chiral 2,4-bis(diphenylphosphino)-pentane was briefly investigated in different solvents.

IRODALOM

1. Osborn, J. A., Jardine, F. H., Young, J. F., Wilkinson, G.: J. Chem. Soc. (A) 1711 (1966).
2. Kagan, H. B.: Pure Appl. Chem. 43, 401 (1975).
3. Morrison, J. D., Masler, W. F., Neuberger, M. K.: Adv. Catal. 25, 81 (1976).
4. Markó, L., Bakos, J.: Aspects of Homogeneous Catalysis, vol. 4. (Ed.: Ugo, R.) D. Reidel, Dordrecht (1981), 145–202.
5. Kagan, H. B., Dang, T. P.: J. Am. Chem. Soc. 94, 6429 (1972).
6. Glaser, R., Twaik, M., Geresh, S., Blumenfeld, J.: Tetrahedron Lett. 4635 (1977).
7. Dang, T. P., Poulin, J.-C., Kagan, H. B.: J. Organomet. Chem. 91, 105 (1975).
8. Vineyard, B. D., Knowles, W. S., Sabacky, M. J., Bachman, G. L., Weinkauff, D. J.: J. Am. Chem. Soc. 99, 5946 (1977).
9. Fryzuk, M. D., Bosnich, B.: J. Am. Chem. Soc. 99, 6252 (1977).
10. Fryzuk, M. D., Bosnich, B.: J. Am. Chem. Soc. 100, 5491 (1978).
11. King, R. B., Bakos, J., Hoff, C. D., Markó, L.: J. Org. Chem. 44, 3095 (1979).
12. King, R. B., Bakos, J., Hoff, C. D., Markó, L.: J. Org. Chem. 44, 1729 (1979).
13. Bakos, J., Tóth, I., Heil, B., Markó, L.: J. Organomet. Chem. 279, 23 (1985).

14. Bakos, J., Tóth, I., Markó, L.: *J. Org. Chem.* 46, 5427 (1981).
15. Bakos, J., Tóth, I., Heil, B.: *Tetrahedron Lett.* 4965 (1984).
16. Pregosin, P. S., Kunz, R. W.: ³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes (Ed.: Diehl, P., Fluck, E., Kosfeld, R.) Springer-Verlag, Berlin--Heidelberg--New York (1979).
17. Schrock, R. R., Osborn, J. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2143, 4450 (1976).
18. Brown, J. M., Chaloner, P. A., Kent, A. G., Murrer, B. A., Nicholson, P. N., Parker, D., Sidebottom, P. M.: *J. Organomet. Chem.* 216, 263 (1981).
19. Slack, D. A., Greveling, I., Baird, M. C.: *Inorg. Chem.* 18, 3125 (1979).
20. Brown, J. M., Chaloner, P. A.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 321 (1978).
21. Brown, J. M., Chaloner, P. A.: *Tetrahedron Lett.* 1877 (1978).
22. Chan, A. S. C., Pluth, J. J., Halpern, J.: *Inorg. Chim. Acta* 37, L477 (1979).
23. Chan, A. S. C., Halpern, J.: *J. Am. Chem. Soc.* 102, 838 (1980).
24. Halpern, J.: *Science* 217, 401 (1982).
25. Jackman, L. M., Cotton, F. A. (Eds): *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York--San Francisco--London (1975).

OLDOTT ANYAG MOLEKULÁINAK ERŐÁLLANDÓ SZÁMÍTÁSA CNDO/2 MÓDSZERREL

BILLES FERENC

(Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémia Tanszék, Budapest)

Az oldott anyag és az oldószer kölcsönhatásának leírása bonyolult. A különböző típusú atom-atom kölcsönhatások távolságfüggőek, de ez a függés különböző. Így meg lehet különböztetni (1. ábra)

a) rövid távú kölcsönhatásokat, amelyek hatótávolsága kisebb, mint az atomok van der Waals sugara ($\rho \approx 250\text{--}300$ pm):

- kicserélődési taszítás,
- elektrosztatikus kölcsönhatás,
- töltésátvitel,
- hidrogénkötés;

b) közepes hatótávú kölcsönhatásokat, az egyszeres és háromszoros van der Waals sugár közötti hatótávolsággal:

- kicserélődési taszítás,
- elektrosztatikus taszítás,
- polarizációs dipól-dipól kölcsönhatás,
- töltésátvitel;

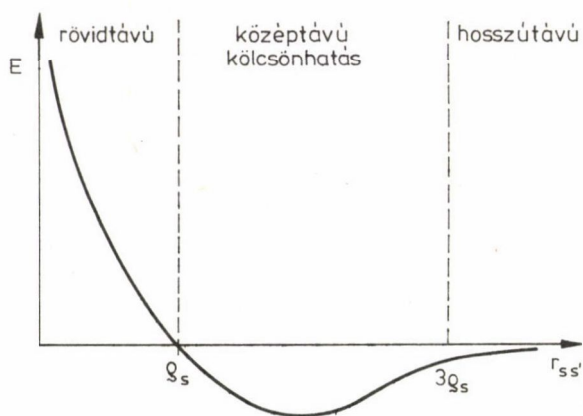
c) hosszú távú kölcsönhatásokat, melyek hatótávolsága nagyobb, mint a van der Waals sugár háromszorosa:

- indukált dipól-dipól kölcsönhatás,
- multipól-multipól kölcsönhatás.

Az 1. ábra az oldott anyag atom-oldószer atom távolság függvényében adja meg a kölcsönhatási energiát, megjelölve a különböző hatótávú kölcsönhatások közelítő hatótávolságát.

Az oldott anyag-oldószer kölcsönhatás leírására alkalmazott legfontosabb modellek a következők:

1. A szupermolekula modell azt jelenti, hogy az oldott molekulát, a szolútot körülvevő oldószer molekulákkal, amelyek helyzetét rögzítjük. Ezáltal konkrét geometria alapján változatlan Hartree-Fock operátorral számítha-



1. ábra. Az oldott anyag atomja (s) és az oldószermolekula atomja (s') közötti kölcsönhatás energiája (E) a közöttük levő távolság ($r_{ss'}$) függvényében (ϱ_s az s atom van der Waals sugara)

tunk. Nehézséget jelent a számítások során a szükséges mátrixok nagy mérete és a hosszú számítási idő.

2. Az oldott molekulát oldószer kontinuummal vesszük körül. Ez a módszer aránylag egyszerű, az oldószer hatását azonban a HF operátor módosításával kell figyelembe venni.

3. Körülvehetjük a szupermolekulát is oldószer kontinuummal. Így mindkét előző módszernél jobb eredményt várhatunk. Mivel célszerű optimalizált geometriát alkalmazni referenciageometriaként, ez tovább növeli a számítási idő igényt.

4. Egyedi oldószer és oldott anyag molekulákkal számolunk. Párpotenciálokat számítunk és statisztikus módszereket alkalmazunk.

Számításainkban az aránylag egyszerű szolut-oldószer kontinuum modellt alkalmaztuk.

A Hamilton- és a Fock-operátor módosítása

A módosításokhoz abból a feltételezésből indulunk ki, hogy a szolut atomok az oldószer kontinuumban tükörkép töltéseket, ún. szolvatonokat hoznak létre az oldószer kontinuumban [1]. A Hamilton-operátor alakja

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{corr}}, \quad (1)$$

ahol \hat{H}_0 a szokásos, elszigetelt molekulára vonatkozó Hamilton-operátor:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^M \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{s=1}^N \frac{Z_s}{r_{si}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M \frac{1}{r_{ij}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{s=1}^N \sum_{\substack{t=1 \\ t \neq s}}^N \frac{Z_s Z_t}{r_{st}}, \quad (2)$$

ahol N a szolut atomjainak, M pedig vegyértékelektronjainak száma, Z_s az s atom töltése, r_{si} az i elektron távolsága az s atomtól, r_{ij} az i és j elektronok távolsága, r_{st} az s és t atomok távolsága. A \hat{H}_{corr} operátor alakja [1]:

$$\hat{H}_{\text{corr}} = f(\epsilon) \sum_{s'=1}^N \left[\sum_{i=1}^M \frac{Q_{s'}}{r_{s',i}} - \sum_{t=1}^N \frac{Q_{s'} Z_t}{r_{s',t}} \right], \quad (3)$$

ahol Q_s , az s atom indukálta szolvaton, $r_{s',i}$ a szolvaton és az i elektron, $r_{s',t}$ a szolvaton és a t elektron távolsága, ϵ a közeg dielektromos állandója (relatív permittivitása), $f(\epsilon)$ pedig ettől függő szorzó tényező. Utóbbi leggyakrabban használatos alakja [1, 2]:

$$f(\epsilon) = -\frac{\epsilon-1}{2\epsilon}. \quad (4)$$

Az indukált töltés visszahat az őt létrehozó töltésre és ennek figyelembevételére önkonzisztencia számítást (SCF) kellene végezni. Ettől általában eltekintenek. Alábbi számításaink során mi is ezt a közelítést alkalmaztuk.

CNDO szintű számításokra Mierkuš és Kysel' [3] a Fock-operátor közelítésére — összhangban a CNDO közelítéssel — az alábbi összefüggéseket javasolták:

$$\hat{F} = \hat{F}_0 + \hat{V}, \quad (5)$$

ahol \hat{F}_0 az elszigetelt, \hat{F} a szolut molekula Fock operátora, \hat{V} pedig a korrigáló operátor. ZDO közelítést alkalmazva \hat{V} mátrixelemei közül csak a diagonálisok fognak eltréni zérustól. Ezek alakja:

$$V_{\mu\mu} = -\frac{\epsilon-1}{2\epsilon} \sum_{s'=1}^N \left\langle \chi_{\mu}^{(i)} \left| \frac{Q_{s'}}{r_{s',i}} \right| \chi_{\mu}^{(i)} \right\rangle. \quad (6)$$

A CNDO közelítéssel összhangban a mátrixelemet az alábbi kifejezéssel közelítik:

$$V_{\mu\mu} \approx \sum_{s'=1}^N Q_{s'} \gamma_{\mu s'} \quad (7)$$

ahol a $\gamma_{\mu s}$, tasztítási integrálokat az alábbi orbitálok közötti tasztítási integrálokkal fejezik ki:

$$\gamma_{\mu s} = \begin{cases} K \gamma_{\mu\mu} & \mu \in s \\ k_{\mu t} \gamma_{\mu t} & \mu \notin s \end{cases} \quad (8)$$

és az itt szereplő állandókra a következő kifejezéseket, illetve értékeket javasolják:

$$K \leq 1 \quad k_{\mu t} = \begin{cases} 1 \\ \exp\left(-\frac{\epsilon-1}{2\epsilon r_{st}}\right) \end{cases} \quad (9)$$

A szolvaton töltését az s atom nettó töltésével (a magtöltés és a P_{ss} töltéssűrűség különbségével) közelítik:

$$Q_s = -(Z_s - P_{ss}) \quad (10)$$

A CNDO/FORSOL program

A FORSOL program figyelembe veszi a molekula energiájának és az atomok között ható erőnek a számítása során a külső tükörkép töltések és az oldószer kontinuum hatását. Mivel az izolált molekulán végzett számításokhoz képest nem akartuk a mátrixok méretét növelni, a kölcsönhatásokat különleges módon kellett figyelembe venni. Az 1. táblázat egy két atomból és az általuk indukált töltésekből álló rendszer kölcsönhatásait mutatja be.

A kölcsönhatások leírására az alábbi közelítéseket alkalmaztuk:

a) Mivel a tükörkép töltések közötti kölcsönhatásoknak nincs közük a molekula atomjaihoz, ezektől eltekintünk.

b) Mivel $\gamma_{st} \neq \gamma_{s,t}$ ($r_{st} \neq r_{s,t}$), szimmetrizálnunk kell a kölcsönhatást. Erre háromféle lehetőséget láttunk:

– Germer [1] javaslata:

$$r_{st'} = r_{s't} = r_{st} + (r_{ss'} + r_{tt'})/2, \quad (11)$$

— a távolságok átlagolása:

$$r_{st'} = r_{s't} = (r_{st'} + r_{s't})/2 \quad (12)$$

(ezzel a módszerrel számítottuk a példamolekula belső erőit),

— a taszítási integrálok átlagolása:

$$r_{st'} = r_{s't} = (r_{st'} + r_{s't})/2. \quad (13)$$

c) Meg kell választanunk a tükörkép töltések távolságát az indukáló atomtól. Erre is háromféle lehetőséget láttunk:

— Germer [1] azt javasolja, hogy a töltést az atomtól egy van der Waals sugárnyi távolságra helyezzük el:

$$r_{ss'} = \rho_s \quad (14)$$

(a példamolekula belső erőit ezzel a feltételezéssel számítottuk),

— a távolságot minden töltés esetén azonos arányossági tényezőt használva a van der Waals sugárral arányosnak tekintjük:

$$r_{ss'} = \sigma \rho_s \quad (\sigma = \text{állandó}), \quad (15)$$

— figyelembe vesszük azt, hogy az egyes atomok kölcsönhatásai az oldószerrel különbözőek lehetnek:

$$r_{ss'} = \sigma_s \rho_s \quad (\sigma_s = \text{állandó}). \quad (16)$$

1. táblázat

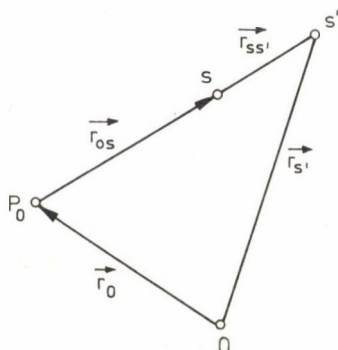
Az s és t atomok, valamint az általuk indukált s' és t' töltések kölcsönhatásai

	s	s'	t	t'
s	ss	ss'	st	st'
s'	s's	s's'	s't	s't'
t	ts	ts'	tt	tt'
t'	t's	t's'	t't	t't'

Fentiek alapján a kölcsönhatási mátrixot (1. táblázat) a tükörkép kölcsönhatást nem tartalmazó mátrix rendjére redukáltuk:

	s	t
s	$ss + ss'$	$st + st'$
t	$ts + ts'$	$tt + tt'$

Az erőszámításhoz meg kell adnunk a szolvaton koordinátáit. Feltételezzük, hogy ez a tömegközéppontot (P_0) az indukáló atommal összekötő egyenesen van, az atomtól az oldószer irányában $r_{SS'}$ távolságban (2. ábra):



2. ábra. A szolvaton helyének meghatározása

$$\vec{r}_{S'} = \vec{r}_0 + \frac{r_{OS} + r_{SS'}}{r_{OS}} \vec{r}_S. \quad (17)$$

A FORSQL program az atomok között ható erőket ezeknek a közelítéseknek a figyelembevételével számítja. A program P u l a y [3] CNDO/Force programjának az oldószerhatással bővített változata.

FORSQL számítások a vízmolekula vízben esetére

Izolált vízmolekula rezgési erőállandóit már többféle módszerrel számították. Néhányat ezek közül a 2. táblázatban tüntettünk fel.

2. táblázat

Az izolált vízmolekula erőállandói
 $(F_r, F_{rr}: 10^{-2} \text{Nm}^{-1}, F_{r\alpha}: 10^{-8} \text{Nrad}^{-1}, F_\alpha: 10^{-18} \text{Nm rad}^{-1})$

	Kísérleti (Strey, [4])	ab initio (Pulay, [5])	CNDO, a geometria		
			optimalizált (Pulay és Török, [3])	kísérleti	saját
F_r	8,456	9,16	17,55	24,89	24,73
F_{rr}	-0,100	-0,172	0,232	0,301	0,367
$F_{r\alpha}$	0,245	0,301	0,310	0,417	0,421
F_α	0,762	0,851	0,818	0,994	0,716

A kölcsönhatási erőállandók előjelét helyesen csak az ab initio számítás adja vissza. Az optimalizált geometriából kiinduló CNDO számítás lényegesen jobb eredményt ad, mint a kísérleti geometriából kiinduló. Saját számításaink jó egyezést mutatnak Pulay és Török eredményeivel.

Számításaink során a vízmolekulában az O-H kötéstávolságot 95,84 pm-nek, a H-O-H kötésszöget 104,45⁰-nak vettük.

Az oldószerhatás figyelembevételkor az atom-szolvaton távolságot a van der Waals sugárral vettük azonosnak, a kölcsönhatásokat a távolságok átlagolásával szimmetrizáltuk. A víz relatív permittivitását 78-nak vettük. A számított erőállandókat a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

A víz FORSQL programmal számított erőállandói*

ϵ	1	78
F_r	24,73	24,61
F_{rr}	0,367	0,537
$F_{r\alpha}$	0,421	0,867
F_α	0,716	0,785

*Az erőállandók mértékegysége megegyezik a 2. táblázatban megadottakkal.

A 4. táblázatban a számított frekvenciákat tüntettük fel skálafaktorokat alkalmazva, illetve skálázás nélkül számolva. A skálafaktorok: $s_T = 1,35$ és $s_\alpha = 1,05$.

4. táblázat

A víz számított rezgési frekvenciái (cm^{-1})

Skálázatlan erőter		Skálázott erőter	
E = 1	E = 78	E = 1	E = 78
6087	6054	3602	3563
1560	1588	1604	1632
6373	6334	3768	3747

A számítási eredmények azt mutatják, hogy az oldószer hatására a vegyértékrezgések frekvenciái csökkennek, a deformációs rezgés frekvenciája pedig nő. A folyadék halmazállapotú víz színképében a rezgési frekvenciák is ezt a tendenciát erősítik meg, ha összevetjük őket a gőzfázisban észlelt normálfrekvenciákkal. Az 5. táblázat a víz észlelt gőz és folyadék halmazállapotú normálfrekvenciáit mutatja be.

5. táblázat

A víz mért normálfrekvenciái (cm^{-1}) [6]

Gőz	Folyadék
3657	3450
1595	1640
3756	3615

Az eredményt úgy értékelhetjük, hogy az oldószer okozta kölcsönhatás figyelembevétele a frekvenciákat a megfelelő irányban tolja el, de a paraméterek változtatásával a számításokat (és esetleg a módszert is) finomítani kell.

ÖSSZEFOGLALÁS

Megvizsgáltuk azt, hogy hogyan lehet oldott molekula rezgési frekvenciáit CNDO szintű kvantumkémiai módszerrel számítani. Támaszkodva az irodalomban található oldott anyag-oldószer kölcsönhatást modellező összefüggésekre és az izolált molekula belső erőit számító módszerekre, közelítéseket dolgoztunk ki oldott molekula belső erőinek számítására, az energia koordináták szerinti analitikus deriválásával. Az erőállandókat az erőkből numerikus deriválással kaptuk. Példaként a vízben levő vízmolekula rezgési frekvenciáit számítottuk az általunk írt FORSQL programmal. A környezet okozta frekvenciaeltolódások iránya megegyezett a folyadékban észlelt frekvenciáknak a gőzfázisban mért alapfrekvenciákhoz képest való eltolódási tendenciájával.

SUMMARY

The possibility of the force constant calculations of solute molecules was investigated applying a quantumchemical method of CNDO level. Based on the published relations for solute-solvent interaction models and on the methods for the calculation of internal forces of solute molecules an approximative method was elaborated for the calculation of internal forces of solute molecules using the method of analytical derivation of the molecular energy by the coordinates. The force constants were computed by numerical derivation of the forces. As an example the vibrational frequencies of the water molecule in water were calculated applying the elaborated FORSQL program. The shifts of the calculated frequencies for the isolated molecule comparing to those of the molecule in water have the same trend as the observed fundamentals in the vapour phase comparing to those of the liquid water.

IRODALOM

1. Germer, H. A.: *Theor. Chim. Acta* 34, 145 (1974).
2. Miertuš, S., Kysel', O.: *Chem. Phys.* 21, 27 (1977).
3. Pulay, P., Török, F.: *Mol. Phys.* 25, 1153 (1973).
4. Strey, G.: *J. Mol. Spectroscopy* 24, 87 (1967).
5. Pulay, P.: *Mol. Phys.* 18, 473 (1970).
6. Nakamoto, K.: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (John Wiley and Sons, New York, 1978).

REZGÉSI ALAPFREKVENCIÁK SZÁMÍTÁSA MINDO/3 KVANTUMKÉMIAI MÓDSZERREL

CSÁSZÁR ATTILA, CSÁSZÁR PÁL

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Elméleti Kémiai Laboratórium, Budapest)

A kvantumkémia módszereinek egyik legígéretesebb és legsikeresebb alkalmazási területe a gázfázisú, alapállapotú molekulák rezgési (infravörös és Raman) színekének elméleti meghatározása.

Közismert tény, hogy a molekulák geometriai, mechanikai és elektrooptikai tulajdonságai a rezgési spektrumban a sávok számában, frekvenciájában, intenzitásában, polarizációjában és alakjában jelentkeznek. A kísérleti spektroszkópikusok számára a több-kevesebb nehézséggel felvett színeképek kiértékelésekor a legfőbb bonyodalmat az egyes sávok besorolása, asszignációja okozza. Elméleti oldalról, az infravörös rezgési alapsávok helyének és intenzitásának számítására a kvantumkémia lehetőséget nyújt, a molekula erőterén — mely a Schrödinger-egyenletnek a Born-Oppenheimer közelítés keretén belül történő megoldása szerint az elektronenergia helykoordináták szerinti második deriváltjának mátrixa —, valamint a dipólusmomentum-vektor helykoordináták szerinti differenciálhányadosán keresztül.

A kvantumkémiai módszerrel számítható rezgési alapfrekvenciák pontosságára elsődleges szerepet a következő tényezők gyakorolnak: (a) az alkalmazott hullámfüggvény pontossága, (b) a referencia geometria megválasztása, amely körül az erőállandó mátrixot meghatározzuk, (c) a rezgési belső koordináták megválasztása, (d) egy egyszerű és jól definiált skálázási eljárás használata, mellyel a számított erőteret korigáljuk.

A másodrendű mennyiségek közé tartozó erőállandók kvantumkémiai számítására több jól kidolgozott eljárás ismeretes [1–4], különböző molekulákra végeztek számításokat EHT [5], CNDO/2 [6–8], INDO [9] és MINDO/2 [9–11] szinten. A 70-es évek legelején, főleg P u l a y P. által kezdeményezett pontosabb, de igen számításigényes ab initio számítások eredményei ma már közepes méretű molekulákra (benzol [12], ciklohexán [13], 4H-pirán-4-on [14], naftalin [15]) is rendelkezésre állnak. Ugyanakkor rutinszerű ab initio szá-

1. táblázat

Az elméleti, számított ($r_{\text{szám}}$) kötéstávolságok eltérése a kísérleti (r_{kis}) értékektől különböző kvantumkémiail módszerek esetén

Kötés-típus	Molekula	$(r_{\text{kis}} - r_{\text{szám}})^*$ (pm)		
		CNDO/2	MINDO/3	ab initio 4-21
C=C	etilén	-2,7	-2,3	-2,5
	propén	-1,3	-0,9	-2,8
C-C	furán	-1,0	+0,6	-2,3
	maleinimid	-0,6	+0,5	-3,0
	pirrol	-1,7	+0,9	-2,5
C-C	ciklobután	-6,6	-2,6	+1,6
	etán	-7,2	-4,7	+0,8
	maleinimid	-4,9	+0,2	+0,2
	pirrol	+0,3	+1,6	+1,5
C=O	formaldehid	+4,5	-2,2	+0,5
	maleinimid	+5,5	-0,2	-0,1
	t-akrolein	+5,4	-1,3	+0,4

*Elektrondiffrakciós r_g kísérleti értékekből számolva, kivéve a furán és a pirrol, melyekre mikrohullámú spektroszkópiából nyert r_s értékekkel számoltunk.

mítások végrehajtására hazánkban egyelőre nincs lehetőség, ezért választottuk a Dewar-csoport által 1975-ben publikált, és ma egyik legnépszerűbb kvantumkémiail módszert, a MINDO/3-t [16] vizsgálódásaink eszközeül, és teszteltük 9 molekula (víz, formaldehid, etilén, transz-akrolein, furán, pirrol, maleinimid, 4H-pirán-4-on, fluor-benzol) példáján a rezgési alapfrekvenciák számítására való alkalmazhatóságát.

Az ab initio szintű egyensúlyi geometriai paraméterekkel szemben a fél-empirikus módszerekkel meghatározott molekulageometriák pontossága, a módszerekben alkalmazott közelítések eredményeként, rendkívül különböző. Hangsúlyoznunk kell, hogy még a kémiailag rokon molekulák azonos kötéstípusa esetén is igen eltérő lehet a kísérleti geometria reprodukálásának hibája,

mint az jól látható az 1. táblázatból. Az általában nem indokolt az a széles körben elterjedt felfogás, miszerint a relatív MINDO/3 geometriai paraméterek megbízhatóbbak a megfelelő abszolút értékeknél. A számítások szisztematikusságán túl ez a legfőbb érv amellelt, hogy az erőter számítások referencia geometriájaként a MINDO/3 egyensúlyi geometriákat alkalmaztuk, mindenféle utólagos korrekció nélkül.

A rezgési belső koordináták megadásában pontosan követtük Pulay és mtsai [17] ajánlásait, azaz lokális szimmetria-koordinátákat alkalmaztunk. Mint az nagyszámú példán [18] bebizonyosodott, ezen belső koordinátákat felhasználva a számított erőter diagonális dominanciájú, valamint rokon molekulák erőállandói így hasonlíthatók össze legjobban.

Az ez ideig alkalmazott kvantumkémiail módszerek jellemzője, hogy a direkt számított erőter (F^{elm}) pontossága rezgési alapfrekvenciák számítására nem kielégítő. Mindazonáltal a számítási hibák többnyire szisztematikusak — minél kevesebb közelítést tartalmaz a módszer, annál inkább —, amit a posteriori empirikus korrekcióval — az ún. skálafaktorok alkalmazásával — egyszerű módon figyelembe vehetünk. Mátrix jelöléssel ezen skálázási eljárás lényege:

$$F^{SQM} = C^{1/2} F^{elm} C^{1/2},$$

ahol C a skálafaktorok diagonális mátrixa, F^{SQM} a skálázott (Scaled Quantum Mechanical) erőállandó mátrix [18]. A kémiai értelemben hasonló belső koordinátákhoz ugyanazt a skálafaktort rendeljük, így az empirikus paraméterek száma általában lényegesen kisebb, mint F független elemeinek száma. A skálafaktorok optimális értékeit a számított frekvenciáknak az ismert kísérleti értékekhez való legkisebb négyzetes értelemben vett illesztésével határozzuk meg.

A MINDO/3 módszerrel számított F^{elm} erőtereknek a következő jellemző vonásait érdemes kiemelni:

— a nyújtási erőállandók 20–30%-kal nagyobbak, míg a hajlításiak 10–40%-kal kisebbek a megfelelő kísérleti (illetve skálázott ab initio 4–21) értékeknél;

— a csatolási erőállandók döntő részének előjele helyes, azonban — nem szisztematikus módon — néha helytelen előjelet kapunk;

— több esetben a jelentős értékű csatolási erőállandók számottevően nagyobbak a megfelelő ab initio 4–21 szintű értékeknél (pl. a CH nyújtási koordinátának a geminális CC nyújtási koordinátával való kölcsönhatását különösen nagyak számítja a módszer);

2. táblázat

Ajánlott MINDO/3 skálafaktorok az elméleti rezgési erőter a posteriori korrekciójához

Koordináta ^a	Skálafaktor	Koordináta	Skálafaktor
Síkbeli		Síkra merőleges	
C - C st	0,70	C - H wa	1,21
C = C st	0,83	C = O wa	1,20
C - O st	0,75	N - H wa	0,77
C = O st	0,75	C - F wa	2,05
C - N st	0,87	gyűrű torz.	1,70
C - H st	0,77	(5 tagú)	
N - H st	0,93	gyűrű torz.	1,31
O - H st	0,85	(6 tagú)	
C - F st	1,14		
CH ₂ ro	1,42		
CH ₂ de	1,20		
C - H de	1,15		
N - H de	1,22		
C = O de	1,22		
C - F de	3,69		
gyűrű def. (5 tagú)	1,60		
gyűrű def. (6 tagú)	1,30		

^a A koordináták megadásánál a megfelelő angol elnevezések rövidítéseit tüntettük fel; st = stretching (nyújtás), de = deformation (deformáció), ro = rocking (kaszáló aszimmetrikus), wa = wagging (bólogató szimmetrikus).

-- a módszerben alkalmazott egyszerűsítő feltevések miatt a számított erőterben néhány esetben rosszul tükröződnek az apró szerkezeti eltérések, azaz a kémiai szemléletmód alapján azonos, de szimmetriatípus, illetve kémiai környezet szerint eltérő belső koordinátáknak megfelelő erőállandók relatív viszonyát rosszul becsüli a módszer.

Kiszámítva az előbbieken említett molekulákra a MINDO/3 optimált skálafaktorokat, majd a megfelelő egyedi értékek átlagát képezve jutottunk a 2. táblázatban feltüntetett skálafaktor sorozathoz, mely értékek használatát

3. táblázat

Az elméleti C=C kötéstávolság és a megfelelő nyújtási skálafaktor kapcsolata a MINDO/3 módszer esetén

Molekula	Eltérés ^a	Skálafaktor
etilén	-2,2	0,725
akrolein	-0,5	0,754
furán	+0,6	0,794
pirrol	+0,9	0,852
maleinimid	+0,8	0,796
4H-pirán-4-on	+0,9	0,855

^a A MINDO/3 egyensúlyi és a kísérleti érték eltérése pm-ben.

minden további MINDO/3 szintű erőter számítás esetén javasolni tudjuk. A skálafaktorok egy része (CH nyújtás, NH nyújtás) szinte csak ezredekben különbözött az egyes molekulákra, míg jelentősen különböző skálafaktorokat kaptunk pl. az egyedi molekulák C=C nyújtására. Ugyanakkor a 3. táblázatból jól látható, hogy erős korreláció állapítható meg a számított egyensúlyi geometriának a kísérleti értékektől való eltérése és az optimált skálafaktorok között: minél rövidebbnek számítja a MINDO/3 a C=C kötéhosszat, annál nagyobb a megfelelő diagonális erőállandó, ennek megfelelően csökken az alkalmazandó skálafaktor számértéke. Megállapítható tehát, hogy a hiba nem annyira a második derivált "belső" hibája (a potenciális görbe meredekségének nem-szisztematikus hibája), mint inkább a kötéhossz helytelen értéke, és az utóbbi — az anharmonicitáson keresztül — "rontja el" az erőállandót is. A C-F-re vonatkozó skálafaktoroknak a többiektől jelentősen eltérő értékei ismét a fluor — mint erősen poláros speciesz — különleges helyzetére utal a Hartree-Fock közelítésen belül.

A MINDO/3 SQM erőterekkel számított rezgési alapfrekvenciák súlyozott reziduális szórásait tünteti fel a 4. táblázat. Megállapíthatjuk: (a) a síkbeli rezgési alapfrekvenciák számítására a skálázott MINDO/3 erőter végeredményben sikeresnek mondható; (b) a síkra merőleges rezgések leírására a MINDO/3 csupán erős fenntartással alkalmazható; (c) a rezgési frekvenciákban várható maximális hiba kisebb 3–4%-nál, így a mért gőzfázisú rezgési színképek asszignációját nagymértékben segíthetik a számítások.

4. táblázat

A MINDO/3 SQM erőterekkel számított rezgési alapfrekvenciák súlyozott közepes szórása a kísérleti értékekhez viszonyítva (cm^{-1})

Molekula	Síkbeli rezgések	Síkra merőleges rezgések
víz	40,7	- a
formaldehid	9,6	- b
etilén	18,8	93,0
akrolein	10,4	35,5
furán	22,1	49,4
pirrol	17,9	8,9
maleinimid	17,6	17,6
4H-pirán-4-on	20,1	6,6
fluorbenzol	19,9	29,4

^a Nincs síkra merőleges rezgés.

^b Nem megadható.

Végezetül megemlítjük, hogy több tárgyalt molekulára is rendelkezésre állnak a CNDO/2 szintű rezgési alapfrekvencia számítások. Ezeknek a megfelelő MINDO/3 értékekkel való összehasonlítása alapján megállapítható, hogy a két módszer teljesítőképessége — megfelelő skálázás után — azonosnak mondható, eredményeink szerint néhány esetben a CNDO/2, más esetekben a MINDO/3 alkalmazható sikeresebben.

ÖSSZEFOGLALÁS

Kilenc kis, illetve közepes méretű molekulára meghatározva a MINDO/3 félempirikus kvantumkémiai közelítés keretein belül az elméleti egyensúlyi geometriához tartozó erőállandó mátrixot, sikerült olyan, a számított erőter-szisztematikus hibáit korrigáló skálafaktor sorozathoz jutni, melynek használata esetén a számított rezgési frekvenciáknak a mérhető értékektől való eltérése várható értéke 20 cm^{-1} -nél kisebb.

SUMMARY

Calculating the harmonic force constant matrix of 9 small or medium sized molecules by the semiempirical MINDO/3 method at their theoretical equilibrium, we have determined a set of scale factors correcting the systematic errors of the computed force field, by whose use the expectation value of the deviation between the computed vibrational frequencies and the measured ones is less than 20 cm^{-1} .

IRODALOM

1. Pulay, P.: Mol. Phys., 17 (1969) 197.
2. McIwer, J. W., Komornicki, A.: J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 2625.
3. Pulay, P., Török, F.: Mol. Phys., 25 (1973) 1153.
4. Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S.: Int. J. Quant. Chem. Symp., 13 (1979) 225.
5. Bloemer, W. L., Bruner, B. L.: J. Mol. Spectrosc., 43 (1972) 452.
6. Kozmutza, K., Pulay, P.: Theor. Chim. Acta, 37 (1975) 67.
7. Fogarasi, G., Pulay, P.: J. Mol. Struct., 39 (1977) 275.
8. Harsányi, L., Császár, P.: Acta Chim. Hung., 113 (1983) 257.
9. Nelander, B., Ribbegard, G.: J. Mol. Struct., 20 (1974) 325.
10. Gleghorn, J. T., McConkey, R. W.: J. Mol. Struct., 29 (1975) 133.
11. Kozmutza K.: Szemiempirikus kvantumkémiai módszerek alkalmazása erőállandók számítására, Egyetemi doktori értekezés, Budapest, 1973.
12. Pulay, P., Fogarasi, G., Boggs, J. E.: J. Chem. Phys., 74 (1981) 3999.
13. Császár, P., Császár, A., Somogyi, Á., Dinya, Z., Holly, S., Gál, M., Boggs, J. E.: Spectrochim. Acta, Part A, 42A (1986) 473.
14. Mátrai, E., Császár, P., Fogarasi, G., Gál, M.: Spectrochim. Acta, 41A (1985) 425.
15. Sellers, H., Pulay, P., Boggs, J. E.: J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 155.
16. Bingham, R. C., Dewar, M. J. S., Lo, D. H.: J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 1285, 1294, 1302, 1307.
17. Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F., Boggs, J. E.: J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 2550.
18. Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E., Varga, A.: J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 7037 és a feltüntetett hivatkozások.

A PIRIMIDIN A PRIORI REZGÉSI SZÍNKÉPE

PONGOR GÁBOR, FOGARASI GÉZA

(ELTE Elméleti Kémiai Laboratórium, Budapest)

A molekulák harmonikus erőtere a molekulaspektroszkópia különböző területein fontos szerepet játszik, s az erőter kvantummechanikai úton elvileg számítható [1]. Ahhoz azonban, hogy a tisztán elméleti harmonikus erőterek alkalmasak legyenek a rezgési színeképek fundamentális sávhelyeinek "kémiai pontosságú" (kb. 1%-os) megjósolására, nagyon kifinomult, s így igen költséges kvantummechanikai közelítéseket kellene alkalmaznunk [2]. Így a tisztán elméleti harmonikus rezgési erőterek egyelőre nem számíthatók az igényelt pontossággal közepes vagy nagy molekulák esetében. Rendelkezésre állnának tisztán empirikus rezgési erőterek is: az ilyen erőterek egyértelmű meghatározásához viszont rendszerint nem áll rendelkezésre a szükséges számú kísérleti adat, a további nehézségeket pedig a fundamentális sávok előzetes kiválasztásának problémái, illetve az illesztési eljárás nem-fizikai megoldások irányába történő esetleges "kisiklások" jelentik.

A számítástechnikai lehetőségek jelenlegi szintjén ésszerűnek az elméleti és kísérleti információ együttes alkalmazása ígérkezik. Olyan kvantummechanikai modellt választunk, amelynek gépidőszükséglete még elfogadható, és egyúttal (tárgyalásunk szempontjából megítélt) hibái már elegendően rendszerek. Ezek a szisztematikus hibák viszont egy választott, egyszerű módszerrel empirikusan figyelembe vehetők és kiküszöbölhetők. Ennek megfelelően dolgoztuk ki a közelmúltban a "skálázott kvantummechanikai (angol betűszóval: SQM) erőter" modelljét [3]. Első lépésben a tanulmányozandó molekula elméleti rezgési erőterét határozzuk meg ab initio Hartree-Fock közelítésben egy közepes minőségű 4-21 Gauss-bázis [4] segítségével, figyelembe véve a molekulageometriára és az alkalmazott belső koordináta-rendszerre vonatkozó előírásokat [4]. A második lépésben — néhány empirikus paraméterrel, az ún. skálafaktorokkal — skálázzuk az elméleti rezgési erőter meghatározásakor felhasznált belső koordinátákat, s így biztosítjuk a számított és kísérleti

rezgési frekvenciák eltérésének minimumra csökkentését. Így tehát a kvantummechanikai számítások biztosítják az erőter fizikailag helyes voltát, míg a felhasznált empirikus paraméterek (számuk általában jóval kisebb a belső koordináták számánál) elérhetővé teszik a célul kitűzött 1%-os "kémiai pontosságot".

A fentebb körvonalazott eljárásnak megfelelően határoztuk meg a benzol SQM erőterét [5] összesen 9 db skálafaktor segítségével. A nyert erőter mintegy 6 cm^{-1} közepes szórással és (a nem CH-rezgésekre) 13 cm^{-1} legnagyobb eltéréssel volt ráilleszhető a benzol és izotóphelyettesített származékai kísérleti rezgési színekeire. A meghatározott SQM erőter nyilván se nem tisztán elméleti, se nem tisztán empirikus, hanem a kétféle információ ésszerű egyesítésének fogható fel.

"A priori" rezgési színeképet egy SQM erőter alkalmazásával úgy kaphatunk, hogy a tanulmányozandó molekula elméleti harmonikus erőterének hibáit olyan skálafaktorok segítségével kísérreljük meg kompenzálni, amelyeket egy másik, rokon molekula SQM erőterének meghatározásakor nyertünk. A skálafaktorok egyik molekuláról a másikra való "átvihetősége" jóval enyhébb követelmény, mint maguknak az erőállandóknak az átvihetősége, hiszen pusztán a számítási hibák (és nem a számítási eredmények) átvihetőségét jelenti. Ebben az értelemben határoztuk meg a piridin "a priori" rezgési erőterét és rezgési színeképet [6, 7] a benzol skálafaktorai felhasználásával. Eredményünk minőségének elbírálására összehasonlítottuk 8 db C_{2v} szimmetriájú piridin-izotóp kísérleti fundamentális frekvenciáit a megfelelő "a priori" számított értékekkel, s 9 cm^{-1} -es közepes szórást és (a nem CH-rezgésekre) 15 cm^{-1} -es legnagyobb eltérést tapasztaltunk. A piridinre vonatkozó "a priori" SQM erőter minősége lényegében véve megegyezik a benzolra ráillesztett SQM erőterünk minőségével. Az "a priori" eredmények pontossága lehetővé tette, hogy ahol szükségesnek mutatkozott, helyesbítsük a kísérleti asszignációkat, illetve eldöntsük a kísérleti színeképekkel kapcsolatos vitás kérdéseket.

Ezután meghatározhattuk a pirimidin molekula "a priori" SQM erőterét és rezgési színeképet is, ugyancsak a benzol skálafaktorai segítségével. A piridin esetében nyert kiváló eredmények birtokában itt is hasonló mértékű egyezést várhatunk az "a priori" rezgési frekvenciák és a kísérleti értékek között. Míg azonban a piridin infravörös és Raman-színeke kísérletileg alapján véve helyesen volt értelmezve, a pirimidin esetében a kísérleti rezgési színeképek [8] sok bizonytalan asszignációt tartalmaznak. A pirimidin- h_4 és pirimidin- d_4 molekulák síkbeli fundamentális rezgéseinek "a priori" számított és kísérleti frekvenciáit az 1. táblázat, a síkra merőleges rezgések

1. táblázat

A pirimidin-h₄ és pirimidin-d₄ síkbeli fundamentális rezgései (cm⁻¹)

Típus	Pirimidin-h ₄		Típus	Pirimidin-d ₄	
	Kísérleti ^a	Számított		Kísérleti ^a	Számított
A ₁	678	680	A ₁	657	658
	980 ^b	973		860	857
	1065	1059		967 ^e	959
	1139	1139		1043	1048
	1398	1397		1275	1267
	1564	1566		1527	1535
	3038?	3079		2262	2275
	3052?	3110		2275	2303
	3074	3116		2295	2315
B ₂	623	623	B ₂	603	605
	1071	1067		817 ^f	817
	1159	1168		907	904
	1225	1217		985?	1016
	1355 ^c	1350		1114?	1178
	1442 ^d	1449		1301 ^g	1310
	1568	1565		1536	1533
	3086	3085		2300	2285

^a F. Milani-Nejad és H. D. Stidham [8a].^b Általunk javasolt érték. Eredeti frekvencia: 992 cm⁻¹.^c G. Sbrana és társai javaslata [8b]. Eredeti érték: 1370 cm⁻¹.^d Általunk javasolt érték. Eredeti frekvencia: 1466 cm⁻¹.^e Általunk javasolt érték. Eredeti frekvencia: 975 cm⁻¹.^f Általunk javasolt érték. Eredeti frekvencia: 930 cm⁻¹.^g Általunk javasolt érték. Eredeti frekvencia: 1325 cm⁻¹.

adatait a 2. táblázat tartalmazza. Az egyezés sok esetben kitűnő, más esetekben viszont — az eltérések várható értékének ismeretében — a kísérleti asszignáció helyessége erősen megkérdőjelezhető. Az ilyen esetekben vagy magunk javasoltunk megfelelőbb asszignációt az irodalomban táblázatos formában

2. táblázat

A pirimidin-h₄ és pirimidin-d₄ síkra merőleges fundamentális rezgései (cm⁻¹)

Típus	Pirimidin-h ₄		Típus	Pirimidin-d ₄	
	Kísérleti ^a	Számított		Kísérleti ^a	Számított
A ₂	405 ^b	415	A ₂	369	383
	-?	972		801	787
B ₁	344?	378	B ₁	304?	326
	708	712		553	543
	811	797		669	653
	955 ^c	953		820	816
	999 ^d	1004		850 ^e	856

^a F. Milani-Nejad és H. D. Stidham [8a].

^b M. Umemoto és társai javaslata [8d]. Eredeti érték: 398 cm⁻¹.

^c L. Bokobza-Sebagh és J. Zarenbowitch javaslata [8c]. Eredeti frekvencia: 980 cm⁻¹.

^d Általunk javasolt érték. Eredeti frekvencia: 721 cm⁻¹.

^e M. Umemoto és társai javaslata [8d]. Eredeti érték: 561 cm⁻¹.

leközölt színeképi adatok segítségével, vagy egy-egy előzőleg mások által leközölt érték helyességét állapíthattuk meg. Mindamellet van néhány olyan fundamentális sáv, amelynek asszignációját csak a kísérleti színeképek újbóli felvétele esetén lehet véglegesen tisztázni; ezeket a táblázatokban "?" jellel jelöltük.

Röviden ki kell még térni két kérdésre. A rezgési színekép számítása sávok frekvenciájának és intenzitásának meghatározását jelenti. Az intenzitás-adatokról eddig azért nem tettünk említést, mert ezek csak félkvantitatíve számíthatók az előzőekben körvonalazott eljárás segítségével. Ennek oka abban keresendő, hogy a számított intenzitások nagyon érzékenyek egyrészt a dipólusmomentum, illetve a polarizálhatóság deriváltjaira, másrészt a rezgések alakjára, ezek viszont csak igen szigorú kvantummechanikai közelítése esetén adódnak kielégítő pontossággal. A harmonikus rezgési erőter kifejezésére használt belső koordináták egyszerű skálázása ilyen finom effektusokat már nem képes kompenzálni. S itt eljutottunk a másik kérdéshez: milyen szisz-

tematikus hibákat egyenlítünk ki a skálázás segítségével? E hibák egy része a kvantummechanikai számítás fogyatékoságai: a véges bázisméret és az egyetlen Slater-determináns alakjában felírt próbafüggvény használata következtében lép fel. A kémiai intuíciónak megfelelően várható, hogy e hibák igen hasonlóan alakulnak a benzol és a különböző azabenzolok esetében, mivel a CH-csoport és az őt helyettesítő N-atom izoelektronos és közel azonos méretű. Az "a priori" fundamentális frekvenciák és a kísérleti (nem harmonizált) értékek egyezése viszont olyan jó, hogy fel kell tételeznünk nemcsak a kvantummechanikai közelítés, de a rezgési modell hibáinak (azaz az anharmonicitás elhanyagolásának) hasonlóságát is. A benzol kísérleti rezgési színképére illesztett skálafaktorok természetesen e hibákat (de legalább egy részüket) is magukban foglalják. Felmerülhet még a kétféle hiba-típus véletlen kölcsönös kiegyensúlyozottsága, ez azonban igen kevésbé valószínű.

Összefoglalva megállapítható, hogy az SQM erőter módszerével sikeresen kiegyensúlyozhatók mind a kvantummechanikai, mind a rezgési modell hibái, s a pirimidin "a priori" rezgési frekvenciái igen jó közelítésben adódtak.

ÖSSZEFOGLALÁS

Meghatároztuk a pirimidin molekula teljes harmonikus rezgési erőterét ab initio Hartree-Fock közelítésben, 4-21 G bázis segítségével. Az elméleti erőállandókat 9 empirikus paraméter segítségével skáláztuk, amelyeket előzetesen — a benzol számított erőterének a benzol kísérleti rezgési színképére való illesztésével — határoztunk meg. Az így nyert "a priori" skálázott kvantummechanikai (SQM) erőter segítségével nagy biztonsággal adhatók meg a helyes asszignációk a pirimidin sok bizonytalan hozzárendelést tartalmazó kísérleti rezgési színképei számára.

SUMMARY

The complete harmonic vibrational force field has been computed for pyrimidine at the 4-21 Hartree-Fock level. The theoretical force constants were scaled by using 9 scale factors previously determined by fitting the computed force field of benzene to the observed benzene vibrational spectrum. The resulting "a priori" scaled quantum mechanical (SQM) force field helps to give the right assignments to hitherto unresolved alternatives characteristic to the vibrational spectra of pyrimidine.

IRODALOM

1. G. Fogarasi, P. Pulay: Ann. Rev. Phys. Chem., 35 (1984) 191.
2. P. Pulay, J.-G. Lee, J. E. Boggs: J. Chem. Phys., 79 (1983) 3382.
3. P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J. E. Boggs, A. Vargha: J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 7037.
4. P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, J. E. Boggs: J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 2550.
5. P. Pulay, G. Fogarasi, J. E. Boggs: J. Chem. Phys., 74 (1981) 3999.
6. G. Pongor, P. Pulay, G. Fogarasi, J. E. Boggs: J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 2765.
7. G. Pongor, G. Fogarasi, J. E. Boggs, P. Pulay: Spectrochim. Acta, Part A, közlésre elfogadva.
8. a) F. Milani-Nejad, H. D. Stidham: Spectrochim. Acta, Part A, 31A (1975) 1433.
b) G. Sbrana, G. Adembri, S. Califano: Spectrochim. Acta, 22 (1966) 1831.
c) L. Bokobza-Sebagh, J. Zarenbowitch: Spectrochim. Acta, Part A, 32A (1976) 797.
d) M. Umemoto, T. Ogata, H. Shimada, R. Shimada: Bull. Chem. Soc. Japan, 57 (1984) 3300.

ELEKTROSZTATIKUS KULCS-ZÁR MODELL A BIOLÓGIAI IZOSZTÉRIA ÚJ TÍPUSAINAK
TANULMÁNYOZÁSÁRA. SZERKEZETI VÍZ SZEREPE A β -TRIPSZIN ÉS A PANKREÁSZ
TRIPSZIN INHIBITOR KÖTŐDÉSÉBEN

NÁRAY-SZABÓ GÁBOR*, NAGY PÉTER**

(*CHINOIN Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára, Budapest;

**Kőbányai Gyógyszerárugyár, Budapest)

A röntgenkrisztallográfia gyors fejlődésének köszönhető, hogy az úgynevezett "receptor fit" módszer egyre fontosabb szerepet játszik a racionális gyógyszertervezésben [1]. A módszer Emil Fischer klasszikus kulcs-zár modelljén alapszik és abból indul ki, hogy a biológiai hatás (pl. enzimaktivitás kompetitív gátlása) kiváltásához a gyógyszermolekula (ligandum) és valamely, a szervezetben található biopolimer kapcsolódása szükséges, a kölcsönhatás előfeltétele pedig az, hogy a ligandum úgy illeszkedjék a biomakromolekula valamelyik hasítékába, mint kulcs a zárba.

A megfelelő illeszkedésnek három fő feltétele van: geometriai, elektrosztatikus és hidrofób. Más szóval ez azt jelenti, hogy a ligandum kitölti a rendelkezésére álló térrészt a biopolimerben, egyúttal optimális elektrosztatikus vonzás is kialakul a két molekula között, továbbá a hidrofób részek a komplexképződés során közel kerülnek egymáshoz, ezáltal csökkentve a lehető legkisebbre a biológiai közegben jelen lévő vízzel fellépő, előnytelen kölcsönhatásokat. A röntgendiffrakciós módszer és az azt kiegészítő komputergrafika a geometriai szempontokat emeli ki [2—5], míg az elméleti számítások révén viszonylagos kötésenergiák becsülhetők meg a hipotetikus gázfázisú biomakromolekula és a kapcsolódó ligandum között [6—9]. A kötést létrehozó erők elsősorban elektrosztatikus természetűek, ez bizonyos könnyebbéget jelent elméleti tárgyalásuknál. A hidrofób hatások folyadékfázisban, a vízzel való kölcsönhatás következtében lépnek föl. Bár egyszerű esetekben ezek kvantitatív leírására is van mód [10], gyógyszer-biopolimer rendszerek esetében ma még áthidalhatatlan nehézségekkel találjuk szemben magunkat. A hidrofób hatásokat elsősorban a Hansch-féle, fenomenologikus indexszel jellemzik [11], mely a szerkezeti részletekre nézve nem sok felvilágosítást nyújt.

Az alábbiakban először ismertetjük az elektrosztatikus kulcs-zár modellt, majd alkalmazását a β -tripszin-pankreász tripszin inhibitor példáján mutatjuk be. Rámutatunk arra, hogy új biológiai izosztérek (a biopolimeren való kötődés szempontjából hasonló szerkezetű, analóg vegyületek) állíthatók elő azáltal, hogy az enzim és az inhibitor érintkezési felületén lévő, erősen kötött vízmolekulát kovalens kötéssel beépítjük az inhibitorba. A $>C=O \dots H-OH$ hidrogénhidás szerkezet tehát a $>CH-CH_2CH_2OH$ kovalens részlettel helyettesíthető.

ELEKTROSZTATIKUS KULCS-ZÁR MODELL

Elemezzük most kissé részletesebben a biopolimer-ligandum kapcsolódás három előfeltételét. A geometriai komplementaritás egyrészt azt jelenti, hogy a biopolimer és a ligandum atomjai nem kerülhetnek túl közel egymáshoz, másrészt pedig azt, hogy a ligandum a lehetőségekhez mérten hiánytalanul igyekszik kitölteni a fehérje rendelkezésre álló üregét [12]. Az utóbbi jelenség oka az, hogy a fehérjék általában "sűrűbbek", mint a víz, vagyis adott térrészben több atomjuk van, mint a víznek, ugyanakkor a vonzó jellegű diszperziós kölcsönhatás a fehérje és ligandumja között annál nagyobb, minél több atomjuk kerül egymással szoros kapcsolatba. Ezt az elvet Blaney és munkatársai tiroid-hormonok analóg vegyületeinek tervezésénél sikerrel ki is használták [8].

A specifikus biopolimer-ligandum kölcsönhatás fő hajtóereje az elektrosztatikus komplementaritás. A pozitív és negatív töltésű csoportok ionpárokat, a proton donorok és akceptorok pedig hidrogénhid-kötéseket alakítanak ki, melyeket elsősorban elektrosztatikus erők tartanak össze. Az elektrosztatikus komplementaritást szemléletesen ábrázolhatjuk a biopolimer és a ligandum elektrosztatikus potenciáljának felhasználásával. A ligandum körül előre kijelölt referenciapontokban (a magányos párok képzeletbeli irányában az atomtól 100 pm távolságra, CH, NH és OH kötések irányában a hidrogéntől 100 pm távolságra, a kétatom magányos párjának irányában az atomtól 150 pm távolságra) kiszámítjuk az elektrosztatikus potenciált, mely egyrészt a ligandumtól, másrészt a biopolimertől származik. A referenciapontokat azért nem a van der Waals sugaraknak megfelelően jelöltük ki, mert hidrogénhidak kialakulása lehetséges és ezeknél a kötéstávolság kisebb, mint a van der Waals sugarak összege. Esetünkben a $H \dots N$ és a $H \dots O$ távolságokat 200 pm-nek vehetjük, a H és N vagy O referenciapontok tehát egybeesnek. Az elektrosztatikus komplementaritás akkor áll fenn, ha a ligandum és a biopolimer potenci-

áljának előjele ellentétes, ugyanis ez az eset felel meg a vonzásnak. A modell alapja Douglas és Kollman munkája, mely az A és a B molekula hidrogénhíddal összetartott komplexében a kölcsönhatási energiát a következő közelítő képlettel adja meg:

$$E_{\text{int}} = K \cdot \sum_i V_A(r_i) \cdot V_B(r_i), \quad (1)$$

ahol K állandó, $V_A(r_i)$ és $V_B(r_i)$ a molekulák elektrosztatikus potenciálja az r_i referenciapontban [13]. Az említett publikációban r_i definíciója eltér a miénktől, ezáltal E_{int} a kölcsönhatási energiát igen jól közelíti. Az általunk definiált referenciapontok esetében nem ilyen jó a közelítés, de a definíció átvihető egyik molekuláról a másikra, míg az (1) képlet esetében az átvihetőség nem teljesül.

A harmadik feltétel, melynek a kedvező kölcsönhatás érdekében teljesülni kell, az apoláris atomcsoportok komplementaritása. Ezek a csoportok (alkil, fenil stb.) rosszul hidratálódnak, maguk körül megváltoztatják a víz szerkezetét, a víz-víz kölcsönhatást alkil-víz kölcsönhatás váltja föl. Ez entrópiacsökkenéssel jár, amit a rossz hidrogénhid-képző tulajdonságok miatt nem kísér energiacsökkenés, a hidrofób csoportok bevitele a vizes közegbe tehát a szabadentalpia növekedését eredményezi, ami kedvezőtlen. Ha a biopolimer és a ligandum apoláris csoportjai közel kerülnek egymáshoz, az érintkezési felületről kiszorul a víz, megszűnik a hidrátburok kedvezőtlen rendezettsége és csökkenhet az asszociációs szabadentalpia. Ez a hidrofób effektus, mely biológiai rendszerek kölcsönhatásánál igen fontos szerepet játszik. Egy atomcsoport vízmegkötő képességét adott molekulában a csoport körül kialakuló elektrosztatikus térrel jellemezhetjük [14]. Ha a tér abszolút értéke kicsi, a funkciós csoport nem tudja orientálni és megkötni a vízmolekulát, a kölcsönhatási energia is kicsi lesz. Ennek alapján a ligandum és a biopolimer azon csoportjai "keresik" egymást, melyek körül a referenciapontokban az elektrosztatikus tér kicsi.

Az elektrosztatikus kulcs-zár modell a fenti három tényezőt együttesen veszi figyelembe. Eddig sikerrel alkalmaztuk a β -tripszin és a benzamidin [9] és a dihidrofolát-reduktáz és a metotrexát [15, 16] kölcsönhatásának, valamint a szerin proteázok Ser-His-Asp katalitikus triádja stabilitásának [17] tanulmányozására. Különösen érdekes alkalmazásnak látszik az analógia kimutatása a fenti Ser-His-Asp triád és egy úgynevezett koordinato-klatrát, a kristályos binaftil-dikarbonsav-imidazol addukt dihidrátja között [18].

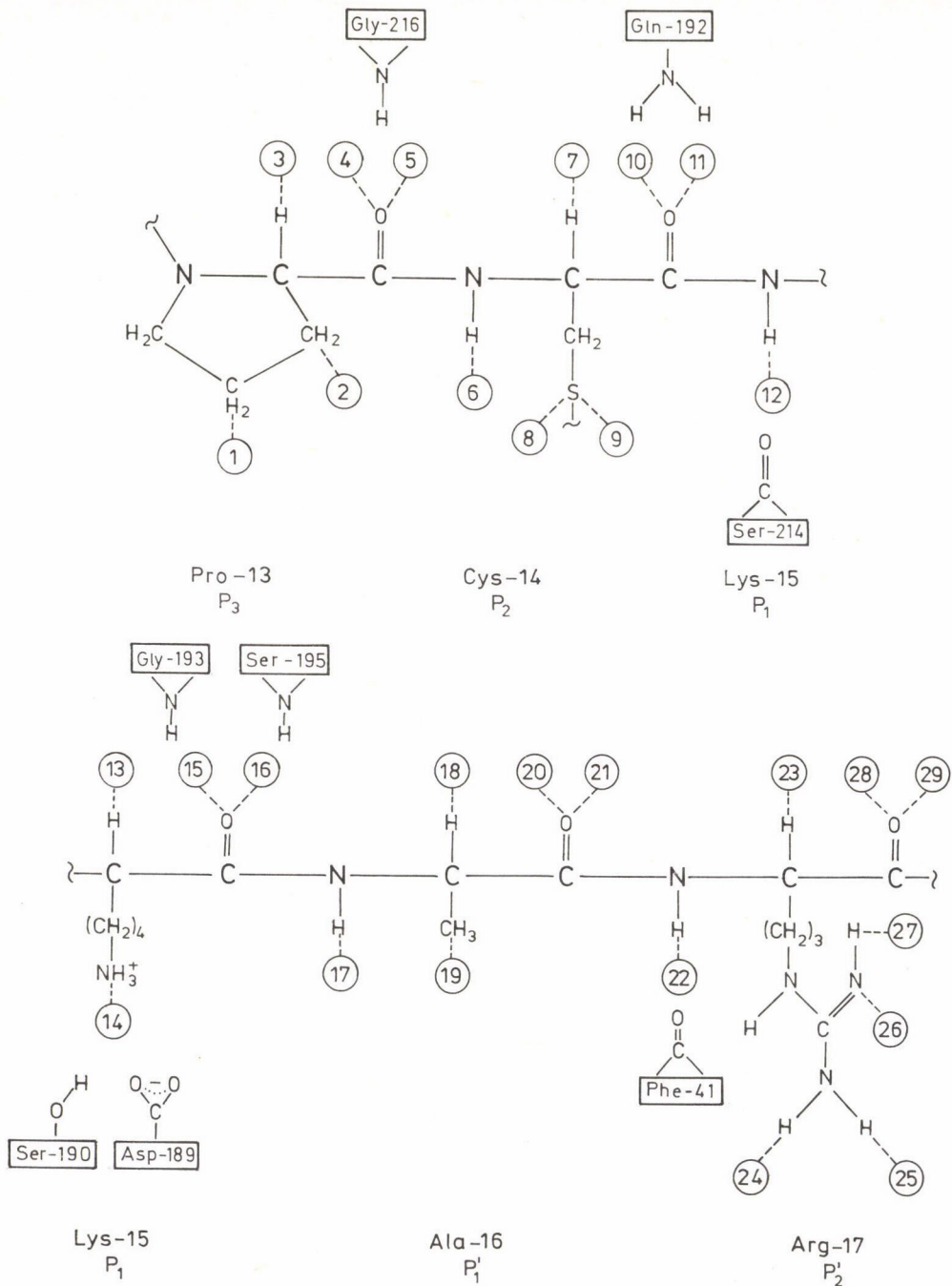
MODELL ÉS MÓDSZEREK

A β -tripszin és a bázikus pankreász tripszin inhibitor (a továbbiakban: BPTI) kölcsönhatását az enzim aktív helyének környezetében vizsgáltuk, az atomi koordinátákat a Protein Data Bank adatkészlete szolgáltatta [19, 20]. Mint ismeretes, az enzim Asp-189 és a BPTI Lys-15 oldallánca ionpárt képeznek, ez a kötés rögzíti az inhibítort olyan helyzetben, melyben a Lys-15...Ala-16 peptidkötés erősen deformálódik, mintegy modellezve a valódi szubszt-rátokban a kötés felhasadásának kezdeti fázisát [21]. Az enzim és az inhibi-tor érintkezési felületéből a BPTI Pro-13...Cys-14...Lys-15...Ala-16...Arg-17 ($P_3-P_2-P_1-P'_1-P'_2$) szegmensét vizsgáltuk, melyet az 1. ábrán láthatunk, a β -tripszin kölcsönhatásban lévő részleteinek megjelölésével.

Mivel a Protein Data Bank adatkészlete a hidrogénatomok koordinátáit nem tartalmazza, ezeket külön számítógépes programmal (PROTPOT) generáltuk, mely standard kötéshosszakkal és kötésszögekkel dolgozik [22]. A szabadon előfor-duló amin és hidroxil szubsztituenseket a közvetlenül kapcsolódó csoportokhoz képest nyitott állásban rögzítettük. Valamennyi ionizálható felszíni oldal-láncot (aszpartát, glutamát, lizin, arginin) semlegesnek tekintettünk, mert ezek töltését a közelükben elhelyezkedő ellenionok akkor is árnyékolják, ha történetesen az adott pH-n a csoportok disszociálnának. Másrészt a β -trip-szin Asp-102 és Asp-189 oldalláncait, valamint a BPTI Lys-15 oldalláncát -1, illetve +1 töltésűnek vettük. Asp-102 ugyanis a katalitikus triád tagja, és minden pH-n ionizált, továbbá, mint említettük, Asp-189 és Lys-15 ionpárt alkotnak a komplexben.

Az elektrosztatikus potenciált és teret a PROTPOT programmal automati-kusan készített bemeneti adatok alapján, a β -tripszin-BPTI komplex valamen-nyi atomjának figyelembevételével, egyik molekuláról a másikra átvihető já-rulékok összegezésével számítottuk ki. A számítási módszer elméleti alapjait korábbi publikációinkban közöltük [23, 24].

Az előző fejezetben leírt szabályok alapján kijelölt referenciapontok sematikus elrendeződését az 1. ábrán, koordinátáit az 1. táblázatban közöl-jük. A szerkezeti vizomolekulák (W403, W414 és W416) hidrogénatomjainak és a magányos párok irányítását megadó hipotetikus centrumoknak a helyzetét úgy választottuk meg, hogy a szomszédos protonakceptorokhoz (pl. karbonil oxi-gén), illetve proton donorokhoz (pl. NH kötés hidrogénje) viszonyítva a hid-rogénhíd-kötés szempontjából optimális elrendeződésben legyenek. A bonyolult hidrogénhidas szerkezet miatt a W403 orientálása nem volt egyértelmű, ezért az oxigénatom helyzetét fixen tartva, a hidrogénatomok optimális koordinátá-



1. ábra. A BPTI Pro-13...Cys-14...Lys-15...Ala-16...Arg-17 szegmense és a β -tripszin kölcsönhatásba lépő atomcsoportjai. Az elektrosztatikus kulcszár modellben használt referenciapontok sematikus elrendeződést körökbe írt számokkal jelöltük

1. táblázat

Az 1. ábrán föltüntetett referenciapontok derékszögű koordinátái (pm)

Ref. pont	x	y	z	Ref. pont	x	y	z
1	1667	8070	2322	16	1275	7166	1481
2	1838	7748	2292	17	1294	7569	1670
3	1986	7771	1934	18	1121	7181	1450
4	1857	7578	1980	19	936	7553	1514
5	1700	7508	1963	20	1390	7524	1415
6	1512	7917	1981	21	1394	7520	1242
7	1529	7467	2065	22	1043	7247	1232
8	1163	7688	2155	23	1385	7586	1107
9	1410	7655	2209	24	1483	7384	605
10	1611	7713	1732	25	1373	7116	416
11	1582	7588	1615	26	1166	7087	532
12	1328	7379	1923	27	984	7132	720
13	1616	7433	1542	28	1048	7385	908
14	1998	6928	2068	29	95E	7533	907
15	1432	7125	1543				

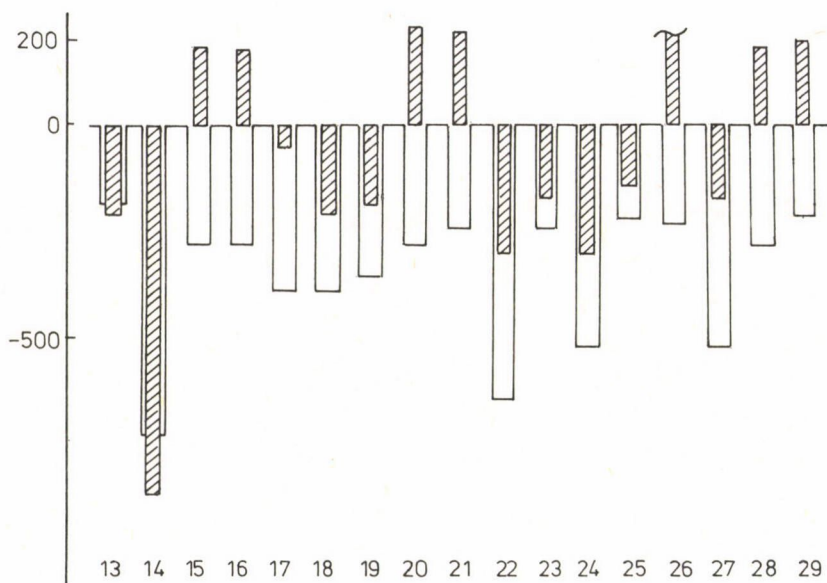
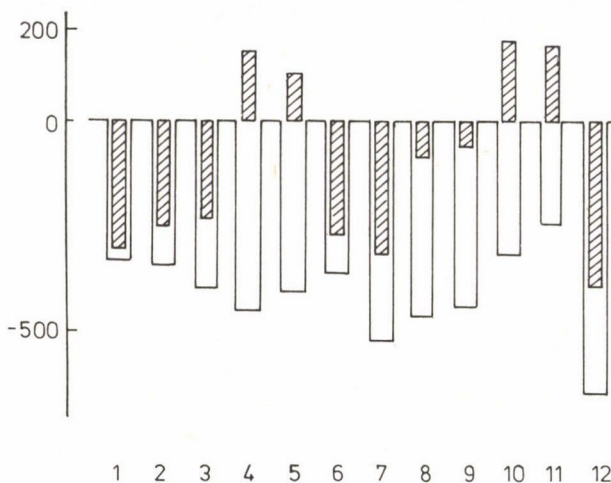
it ebben az esetben ab initio kvantumkémiai módszerrel határoztuk meg, az ismert STO-3G minimális bázissal számolva [25, 26]. Az izosztéria tanulmányozására a $>C=O(\text{Pro-13})\dots H-OH(\text{W-403})$ részletet $>CH-CH_2-CH_2-OH$ csoporttal helyettesítettük, és ennek a lánchnak a konformációját úgy választottuk meg, hogy az $-OH$ csoport és a W403 oxigénje egymáshoz a lehető legközelebb eszenek és optimális hidrogénhidak alakuljanak ki. Hasonlóképpen vizsgáltuk a Lys-15 karbonilcsoportjának izosztér helyettesítését $>CHOH$ részlettel, ekkor is úgy orientáltuk a hidroxilcsoportot, hogy a hidrogénhid-kötések kialakításához a lehető legkedvezőbb elrendeződést biztosítsuk. Mindkét esetben megváltozik a peptid szénatom hibridizációja, ezért az sp^2 -nek megfelelő sík elrendeződés helyett az sp^3 tetraéderes orientáció valósul meg. Ennek megfelelően a peptid-részlet geometriáját is meg kellett változtatni. A 2. táblázatban láthatók az általunk megszerkesztett új koordináták, itt feltüntettük az enzimnek az elméleti modellbe bevitt új csoporthoz legközelebb eső atomjait, valamint a legrövidebb nemkötő atomtávolságokat is.

2. táblázat

Kötött vízmolekulák és az általunk javasolt izosztér molekularészletek derékszögű koordinátái (pm).

Feltüntettük a hidrogénhidak esetleges jelenlétére utaló nemkötő atomtávolságokat is (pm)

Atom	x	y	z	Nemkötő atomtávolságok
W403				
O	1987	7511	1818	O(W403)...NE2(Gln-192) = 320
H	1931	7528	1893	O(W403)...O(Gly-216) = 334
H	2069	7478	1855	
W414				
O	2185	7148	2086	O(W414)...NZ(Lys-15) = 279
H	2231	7073	2047	O(W414)...OD1(Asp-189) = 262
H	2210	7222	2030	
W416				
O	1754	6947	2178	O(W416)...NZ(Lys-15) = 284
H	1784	6950	2269	O(W416)...OG(Ser-190) = 312
H	1676	7003	2176	
Pro-13				
C	1778	7584	1929	O...NE2(Gln-192) = 297
C	1903	7649	1866	O...O(Gly-216) = 344
O	1980	7549	1799	
H	1963	7469	1848	
5a	1943	7538	1707	
5b	2077	7469	1848	
5c	1946	7351	1900	
Lys-15				
O	1377	7186	1522	O...N(Gly-193) = 256
H	1469	7165	1535	O...N(Ser-195) = 291
16a	1364	7217	1428	
16b	1322	7109	1554	
16c	1566	7142	1548	



2. ábra. A BPTI (kulcs) elektrosztatikus rajzolatának illeszkedése a β -tripszinhez (zár). Az oszlopokhoz írt számok az 1. ábrán megadott referenciapontokra utalnak. A negatív potenciálértékeknek (kJ/mól) a β -tripszin esetében lefelé mutató üres, a BPTI esetében felfelé mutató teli oszlopok felelnek meg

AZ ENZIM-INHIBITOR KOMPLEMENTARITÁS ELEMZÉSE

A β -tripszin kötést létesítő részének megfelelő zár és a BPTI-nek megfelelő, ebbe illeszkedő kulcs elektrosztatikus potenciálját a 2. ábrán láthatjuk. A peptidkötés karbonilcsoportjai magányos párjainak megfelelő referenciapontoktól (4, 5, 10, 11, 15, 16, 20, 21, 28 és 29), valamint az Arg-17 26-os referenciapontjától eltekintve jó az illeszkedés: az enzim negatív potenciáljának az inhibitor pozitív potenciálja felel meg (ld. 3. táblázat). Az (1) egyenletben látható szorzat negatív, vagyis vonzás lép föl az illeszkedő referenciapontok környezetében. A várakozásnak megfelelően különösen erős a vonzás a 14-es referenciapont, a Lys-15...Asp-189 ionpár környezetében.

Modellünkben az enzim két negatív, a BPTI pedig egy pozitív töltést hordoz (ld. a Modell és módszerek c. fejezetet), durva megközelítésben tehát a zár potenciálja mindenütt negatív, a kulcsé pedig mindenütt pozitív kellene hogy legyen. Ez a várakozás teljesül a Cys-14 kénatomján lévő magányos párokat képviselő 8-as és 9-es referenciapontok esetében is, ahol pedig negatív potenciálértékeket várnánk. A kötésinkrementum-módszer [23, 24] alapján számított potenciál a fenti referenciapontokban a szabad CH_3SH molekula esetében -197 kJ/mól lenne. A Lys-15 oldalláncának végén lévő ammóniumion pozitív töltése azonban ebben a két közeli pontban olyan jelentős pozitív potenciált hoz létre, hogy az túlkompenzálja a fenti negatív értékeket. A magányos párok negatív potenciáljának hatása látszik azonban abban, hogy a 8-as és a 9-es referenciapontban a BPTI pozitív potenciáljának abszolút értéke kicsi. Nem elégséges azonban a Lys-15 oldalláncának hatása ahhoz, hogy a peptidlánc karbonilcsoportjai közelében megváltoztassa a potenciál előjelét. Ezért érthető, hogy rossz az illeszkedés a karbonil-oxigéneknek megfelelő 20-as, 21-es, 28-as és 29-es referenciapontokban. Nem ezt várnánk azonban a 4-es, az 5-ös, a 10-es, a 11-es, a 15-ös és a 16-os pontok esetében, hiszen itt a röntgendiffrakciós mérések szerint [20, 21] hidrogénhidak alakulnak ki a β -tripszin megfelelő NH-kötései és a BPTI peptidláncának karbonilcsoportja között (ld. az 1. ábra). Lineáris >NH...O=C< hidrogénhid esetében az általunk javasolt kulcszár modell érvényes marad, hiszen az NH-kötés környezetében a potenciál pozitív, a karbonil-oxigén környezetében pedig negatív. A Modell és módszerek c. fejezetben definiált referenciapontokban a potenciál értéke a formamid NH-kötésénél 140 kJ/mól , míg a karbonilcsoport környezetében -390 , illetve -408 kJ/mól .

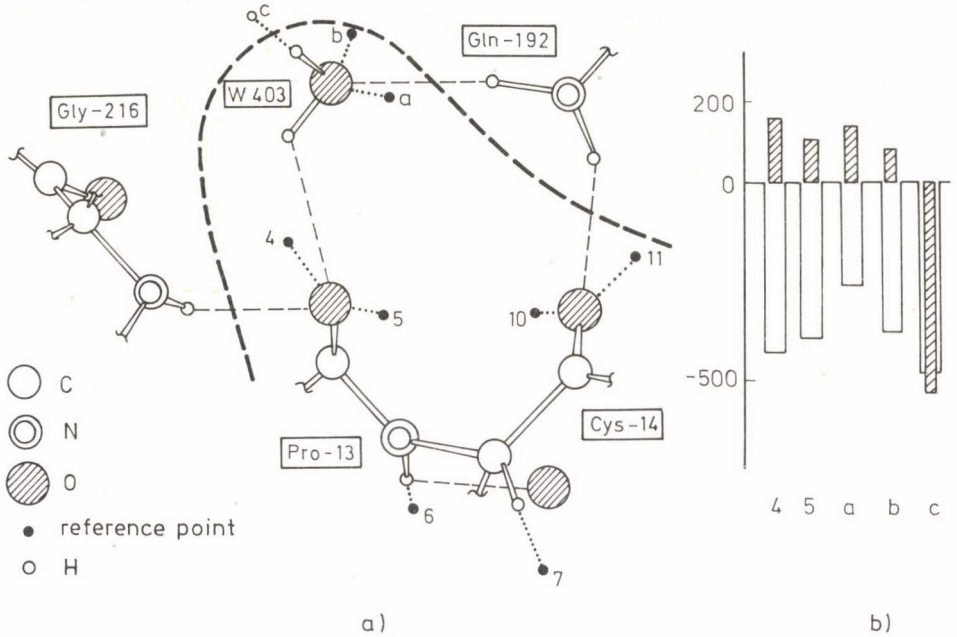
Az ellentmondás oka az, hogy a β -tripszin és a BPTI komplexében az említett referenciapontok környezetében az >NH...O=C< hidrogénhidak nemlineáris elrendeződésűek (ld. a 3. és a 4. ábrát). Ezért hiába megfelelő a pillérato-

3. táblázat

A β -tripszin és a BPTI elektrosztatikus potenciálja az 1. ábrán és az 1. táblázatban megadott referenciapontokban (kJ/mól).

$\Delta = V_{13-17} - V_{\text{BPTI}}$, a 13-17 aminosavakból álló pentapeptid-szegmens és a BPTI potenciáljának különbsége

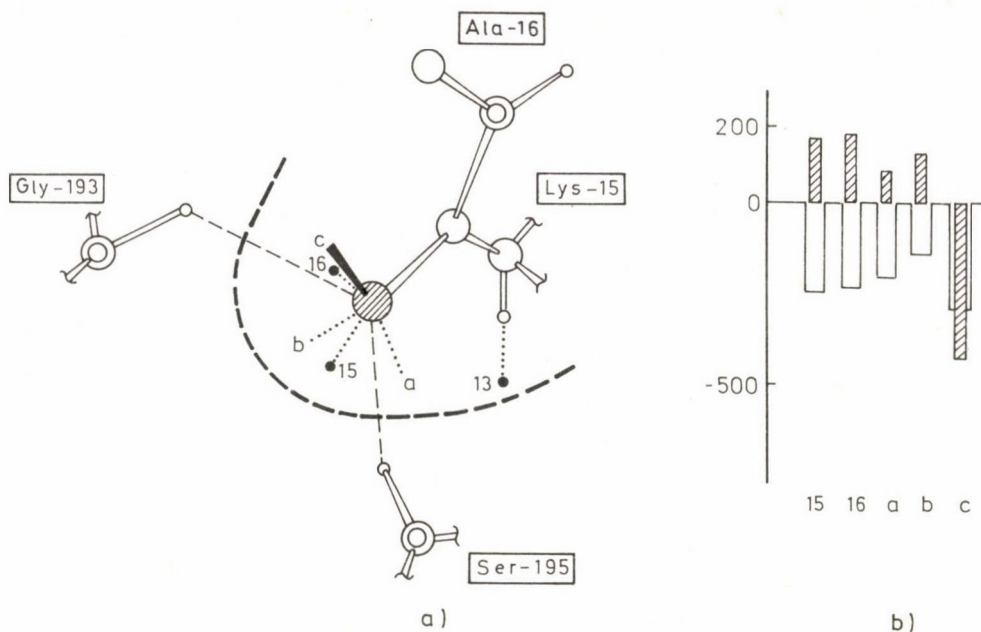
Referencia- pont	V_{enzim}	V_{BPTI}	Δ
1	-324	307	-127
2	-328	250	-2
3	-375	225	-37
4	-425	-158	11
5	-394	-107	23
6	-341	260	56
7	-521	290	22
8	-455	72	18
9	-438	62	16
10	-307	-195	29
11	-247	-187	15
12	-649	372	45
13	-189	204	19
14	-708	854	32
15	-276	-186	21
16	-273	-165	25
17	-373	56	356
18	-379	209	25
19	-362	193	29
20	-267	-226	18
21	-244	-219	14
22	-560	295	15
23	-243	166	4
24	-168	279	-22
25	-199	141	-16
26	-233	-628	-17
27	-501	142	-16
28	-293	-185	-77
29	-221	-192	-66



3. ábra. A BPTI 4-es, 5-ös, 6-os, 7-es, 10-es és 11-es referenciapontjai környezetének geometriai illeszkedése a β -tripszinhez (a). A feltételezett hidrogénhidakat szaggatott vonallal jelöltük. Figyeljük meg, hogy az új oldalláncban a W403 szerkezeti víznek megfelelő pontokban lényegesen javul az elektrosztatikus rajzolatok illeszkedése a 4-es és az 5-ös pontokéhoz képest (ld. még a 2. ábrát és feliratát)

mok (N és O) távolsága, kedvező kölcsönhatás nem alakulhat ki, hiszen elméleti [27] és kísérleti [28] vizsgálatok egybehangzó tanúsága szerint a kötés akkor a legerősebb, ha az elrendeződés lineáris. A 3., illetve 4. ábrán látható, hogy esetünkben a lineáris elrendeződés még közelítőleg sem teljesül.

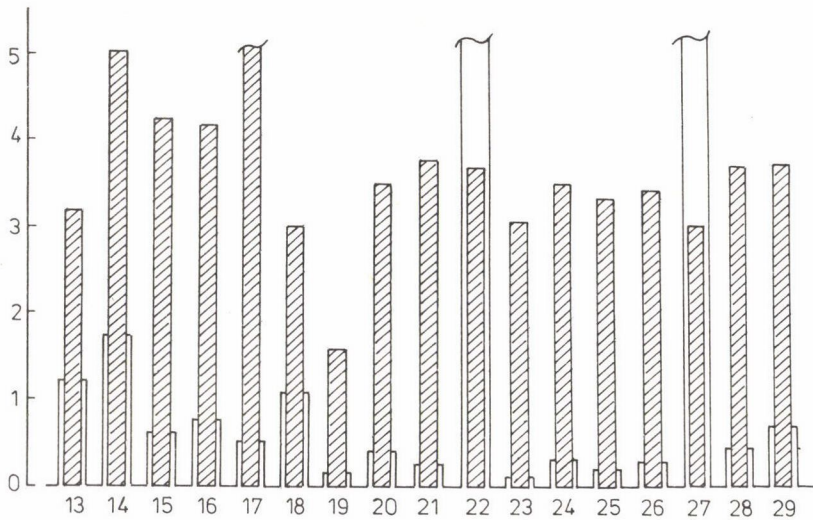
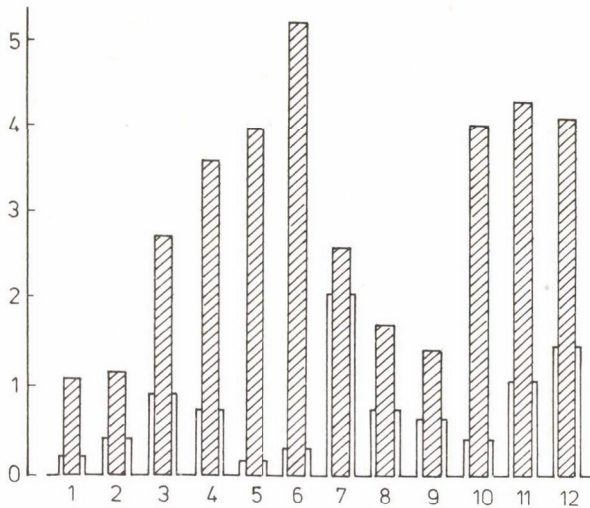
Érdekes megvizsgálni, hogy milyen szerepet játszanak a BPTI távolabbi atomjai a Pro-13...Cys-14...Lys-15...Ala-16...Arg-17 pentapeptid-részlet kötődésében. Ezeknek az atomoknak a hatása az elektrosztatikus kulcsra általában kicsiny, a változás néhány esettől eltekintve legfeljebb 20% (ld. a 3. táblázatot). Érdekes, hogy a környezet általában gyengíti a kölcsönhatást, a hipotetikus pentapeptid potenciálrajzolata jobban illeszkedik a zárba, mint a BPTI molekuláé. Jelentős az eltérés a láncvégeken, ami érthető, mert a pentapeptidben nem érvényesül a BPTI 12-es és 18-as aminosav-részletének a hatása. A 17-es referenciapontban a Gly-36 peptid-karbonilcsoportjának kö-



4. ábra. A BPTI 13-as, 15-ös és 16-os referenciapontjai környezetének illeszkedése a β -tripszinhez (a). A feltételezett hidrogénhidakat szaggatott vonallal jelöltük. Figyeljük meg, hogy a Lys-15 karbonilcsoportját $>CHOH$ csoportra változtatva, a kialakuló a, b és c referenciapontokban az eredetihez képest javul az illeszkedés (b, ld. még a 2. ábra feliratát)

zelsége, a magányos párok negatív potenciálja a pentapeptidhez képest rontja az illeszkedést.

Az 5. ábrán látható az enzim és az inhibitor elektrosztatikus terének illeszkedése. Feltűnő, hogy az enzim tere a referenciapontok többségében kicsi még akkor is, ha ezek poláris, hidratációra hajlamos csoportok közelében helyezkednek el (5, 6, 10, 17, 20, 21, 24, 25, 26, 28). Ez arra utal, hogy a BPTI és a β -tripszin geometriai illeszkedése nem ideális, az enzim atomjai ezektől a referenciapontoktól túlságosan távol vannak. A geometriai illeszkedés különösen laza az Arg-17 oldallánc környezetében, ahol a röntgendiffrakciós adatok szerint jelentős üres hely van a BPTI és az enzim között [20], itt még kötött vízmolekulákat sem sikerült kimutatni. A 26-os referenciapontban, a protonátlan nitrogénatom magányos párjának környezetében a potenciál negatív, ezért itt a kölcsönhatás a negatív enzimmal taszító (ld. a 2. ábrát). Hidrogénhidak kialakulására utal a terek viszonylag jó illesz-



5. ábra. A BPTI és a β -tripszin elektrosztatikus terének illeszkedése.
 F értékét $V/10^{-10}$ m-ben tüntettük föl

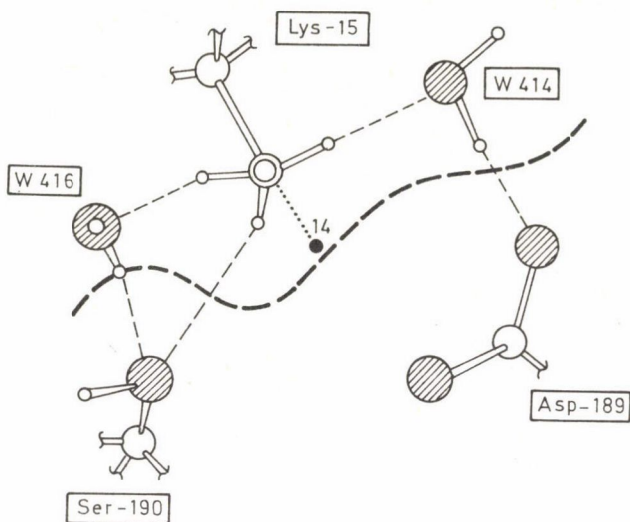
kedése a 11-es, 12-es, 14-es, 22-es és 27-es pontokban. Kedvező hidrofób kölcsönhatások lépnek föl az 1-es és a 2-es referenciapontokban, itt a pentapeptid és az enzim tere is kicsi, az illeszkedés jó.

ÚJ TÍPUSÚ BIOLÓGIAI IZOSZTÉRIA

Biológiai izosztérek olyan csoportok vagy molekulák, melyek kémiai és fizikai tulajdonságaik hasonlósága folytán hasonló biológiai tulajdonságokat mutatnak [29]. Az alábbiakban meg fogjuk mutatni, hogy az elektrosztatikus kulcs-zár modell alkalmas a biológiai izosztéria tárgyalására és segítségével a β -tripszin új típusú inhibitorait tervezhetjük.

Vizsgáljuk először a Pro-13 peptid-karboniljának a 4-es és az 5-ös referenciapontnak a környezetét (ld. a 3. ábrát). A röntgendiffrakációs mérések szerint itt egy kötött vízmolekula (W403) található [20, 21]. A hidrogénatomok méréssel meg nem határozható helyzetét a Modell és módszerek c. fejezetben leírtaknak megfelelően választva, a 3. ábrán látható hidrogénhidas szerkezet alakul ki. Ebben — a hidrogénhídkötés szempontjából kedvező térbeli elrendeződés révén — a víz mintegy összekapcsolja az enzimet az inhibitorral. Az elektrosztatikus kulcs-zár modell alapján kézenfekvő, hogy építsük be a W403 hidroxilcsoportját kovalens kötéssel az inhibitorba, ekkor új, hatásos vegyületet kaphatunk. A 3. ábrán láthatjuk, hogy ha a $>C=O...H-OH$ részletet $>CHCH_2CH_2OH$ csoporttal helyettesítjük (geometriát ld. a Modell és módszerek c. fejezetben), javul a karbonilcsoport 4-es és 5-ös referenciapontjainak rossz illeszkedése. A bevitt hidroxilcsoport körül definiált új referenciapontokban (a, b és c) ugyanis egyrészt kevésbé negatív az enzim potenciálja, vagyis csökken a taszítás a magányos párok környezetében, másrészt a hidroxil-hidrogénatom erős hídkötést alakít ki a környezetével, erre utal a különösen jó illeszkedés a c referenciapontban. A szerkezeti víz beépülése az inhibitor molekulába magyarázza a pepszin és penicillopepszin egy különösen jó inhibitorának, a pepsztatinnak az erős kötődését az enzimhez [30]. Ez a természetes inhibitor azáltal lép erős kölcsönhatásba a fehérjével, hogy megfelelő térbeli elhelyezkedésű hidroxilcsoportjával kiszorítja a fehérjéhez kötött vízmolekulát. A kötött, ennél fogva mozgásában korlátozott vízmolekula visszatérése az oldószer főtömegébe ("bulk") 13–20 kJ/mol-nak megfelelő entrópianyereséget jelent [31], ami erősíti a kötést az enzim és az inhibitor között. A fenti elképzelést a penicillopepszin és a pepsztatin egyik származéka között kialakuló komplex röntgenkrisztallográfiai vizsgálatával közvetlenül is igazolták [32].

Egy másik lehetséges bioizosztér a 15-ös és a 16-os referenciapontok környezetében alakítható ki (ld. a 4. ábrát). A $>C=O$ csoportot redukálva, a $>CHOH$ részlet bevitelével csökkenthető a taszítás a hidroxilcsoport magányos párvai környezetében, ugyanakkor kedvező lesz a kölcsönhatás az OH hid-



6. ábra. A BPTI Lys-15 oldalláncának (14-es referenciapont) illeszkedése a β -tripszinhez. A feltételezett hidrogénhidakat szaggatott vonallal jelöltük

rogénnek megfelelő c referenciapontban. A fentiekhez hasonlóan igen valószínű, hogy a Cys-14 karbonilcsoportjának redukciójával (10-es és 11-es referenciapont, 2. ábra) javíthatjuk a kötődést.

Végül a Lys-15 oldalláncának ammóniumcsoportjához kapcsolódó szerkezeti vízmolekulák (W414 és W416, ld. a 6. ábrát) kovalens beépítésével, $-\text{NH}_3^+$ helyett $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ vagy $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ csoportok bevitelével ugyancsak erősíthetjük az enzim-inhibitor kötődést. Itt nem a jobb elektrosztatikus illeszkedés a lényeges, hiszen a $(\text{Lys-15})-\text{NH}_3^+ \dots \text{OOC}-(\text{Asp-189})$ ionpárban úgyszintén igen jelentős a vonzás, jó az illeszkedés, hanem a két szerkezeti vízmolekula kiszorítása a kötő felszínről, ami a fentiek szerint összesen 26–40 kJ/mól szabadentalpia-nyereséget jelent. Ehhez járul még az is, hogy a pozitív ammóniumcsoport közelebb kerül az ionpár negatív tagjához, ami ugyancsak erősíti az enzim-inhibitor kötődést. Erre Kuyper és munkatársai mutattak rá, akik a dihidrofolát reduktáz enzim és egy inhibitora, a trimetoprin egyik analógjának a kapcsolódását elemezték röntgendiffrakciós és komputergrafikai módszerekkel [33].

A javasolt izosztér helyettesítéseket a 4. táblázatban foglaltuk össze. Megadtuk az enzim-inhibitor kötődés energiájának várható változását is, mely

4. táblázat

Lehetséges izosztér helyettesítések a BPTI molekulában.
 ΔG a kötési szabadentalpia-növekedés alsó korlátja (kJ/mól)

Oldallánc	Csoport	Izosztér	ΔG
Pro-13 (P_3)	$>C=O$	$>CHCH_2CH_2OH$	+6
Cys-14 (P_2)	$>C=O$	$>CHOH$	-7
Lys-15 (P_1)	$>C=O$	$>CHOH$	-7
	$-NH_3^+$	$-CH_2CH_2NH_3^+$	+13
		$-CH(CH_2NH_2)CH_2NH_3^+$	+28

a helyettesítéseket kíséri. Andrews és munkatársai szerint [34] sp^3 hibridizációjú szénatom, egy amino-, illetve egy hidroxilcsoport bevitele az inhibitorba átlagosan 3, 5, illetve 10 kJ/mól kötési szabadentalpia-növekedést eredményez, míg a karbonilcsoport megszüntetése 14 kJ/mól-lal csökkenti a kötési szabadentalpiát. Új forgási szabadsági fokok megjelenése egy analóg molekulában 3 kJ/mól szabadentalpia-csökkenéssel jár. Ezeket, valamint a víz kiszorításával járó energiaeffektusra vonatkozó, fent említett adatokat figyelembe véve kaptuk a 4. táblázat utolsó oszlopában szereplő számokat.

Vegyük figyelembe, hogy a ΔG számításához használt adatokat számos gyógyszer-receptor kölcsönhatásra vonatkozó mérés statisztikai elemzése útján kapták, így átlagos mennyiségeknek tekintendők. Az általunk bemutatott konkrét esetben a javasolt izosztér helyettesítés révén a 4. táblázatban feltüntetett értéknél nagyobb kötési szabadentalpia-növekedés várható (így valószínűleg a karbonilcsoport kicserélése szekunder alkoholra sem lesz kedvezőtlen), mivel az elektrosztatikus komplementaritás javul, erősebb vonzás lép föl az enzim és az új származék között, mint az eredeti BPTI esetében. A legkedvezőbb változás a Lys-15 oldalláncának megváltoztatásától várható. Valószínű, hogy javul a kötődés akkor is, ha a $P_3P_2P_1$ helyen kötődő tripeptid-inhibitorokat [35] módosítjuk.

ÖSSZEFOGLALÁS

A biopolimer-ligandum (receptor-gyógyszer) kölcsönhatás elemzésére javasoltuk az elektrosztatikus kulcs-zár modellt. A kedvező kölcsönhatás feltétele az, hogy megfelelő térbeli illeszkedés mellett a molekulák körül megfelelően kiválasztott referenciapontokban a biopolimer és a ligand elektrosztatikus potenciálja ellentétes előjelű legyen, vagyis ezekben a pontokban vonzások lépjen föl. Emellett a fenti referenciapontokban az elektrosztatikus teretek is megfelelnek egymásnak: akkor várhatunk kedvező változást a hidratációs viszonyokban, ha a biopolimer és a ligandum azon részletei találkoznak, melyek körül a térerősség kicsi. Ezt a modellt alkalmaztuk a β -tripszin és a BPTI kölcsönhatásának elemzésére. Megállapítottuk, hogy az inhibitor peptidláncának karbonil oxigénjei környezetében az illeszkedés rossz. Ezt egyrészt az enzim és az inhibitor érintkezési felületén megkötött szerkezeti víz el-lensúlyozza, melyet kovalens kötéssel beépítve a molekulába a gátló hatás növekedését várjuk. Új típusú biológiai izosztéreket javasoltunk: a $>C=O\dots H-OH$ csoport helyett $>CHCH_2CH_2OH$, a $>C=O$ csoport helyett $>CHOH$ és a Lys-15 oldalláncának végén a $-NH_3^+$ csoport helyett $-CH_2CH_2CH_2NH_3^+$, illetve $-CH(CH_2NH_2)CH_2NH_3^+$ csoport bevitelle javítja a kötődés feltételeit.

SUMMARY

We propose the electrostatic lock-and-key model for the analysis of biopolymer-ligand (drug-receptor) interactions. Prerequisite for binding is that, beside a steric fit, the molecular electrostatic potential in suitably chosen and corresponding reference points around the biopolymer and its ligand be of opposite sign, i.e. various regions attract each other. Another requirement is the complementarity of electrostatic fields in these regions: hydration state of the system changes optimally if those regions coincide around the biopolymer and the ligand where the field is small. The model was adapted to the analysis of interaction between β -trypsin and bovine pancreatic trypsin inhibitor. It was found that in regions around peptide carbonyl oxygen atoms of the inhibitor the fit is poor. This is partly balanced by the structural water bound at the enzyme-inhibitor contact surface. Incorporating such water molecules in the inhibitor an increase of binding power is expected. Novel types of biological isosteres are proposed: replacing $>C=O\dots H-OH$, $>C=O$ and Lys- NH_3^+ moieties by $>CHCH_2CH_2OH$, $>CHOH$ and $-CH_2CH_2CH_2NH_3^+$ or $-CH(CH_2NH_2)CH_2NH_3^+$ fragments, respectively, the conditions for binding are expected to improve.

IRODALOM

1. P. J. Goodford: J. Med. Chem. 27, 557 (1984).
2. L. O. Ford, L. N. Johnson, P. A. Machin, D. C. Phillips, R. Tjian: J. Mol. Biol. 88, 349 (1974).

3. D. A. Matthews, R. A. Alden, J. T. Bolin, S. T. Freer, R. Hamlin, N. Xuong, J. Kraut, M. Poe, M. Williams, K. Hoogsten: *Science* 197, 452 (1977).
4. L. F. Kuyper, B. Roth, D. P. Baccanasi, R. Ferone, C. R. Beddell, J. N. Champness, D. K. Stammers, J. G. Dann, F. E. A. Norrington, D. Baker, P. J. Goodford: *J. Med. Chem.* 25, 1120 (1982).
5. D. J. Abraham, M. Mokotoff, L. Sheh, J. E. Simmons: *J. Med. Chem.* 26, 549 (1983).
6. K. E. B. Platzter, F. A. Momany, H. A. Scheraga: *Int. J. Pept. Protein Res.* 4, 187 (1972).
7. A. Warshel, M. Levitt: *J. Mol. Biol.* 103, 227 (1976).
8. J. M. Blaney, P. K. Weiner, A. Dearing, P. A. Kollman, E. C. Jorgensen, S. J. Oatley, J. M. Burrige, C. C. F. Blake: *J. Am. Chem. Soc.* 104, 6424 (1982).
9. G. Náray-Szabó: *J. Am. Chem. Soc.* 106, 4584 (1984); erratum *ibid.* 106, 7296 (1984).
10. D. L. Beveridge, G. Ravishanker, M. Mezei cikke, Structure and Dynamics of Proteins and Nucleic Acids, szerk.: E. Clementi, R. H. Sarma, Academic Press, New York, 1983, 215.
11. C. Hansch cikke, Drug Design, szerk.: E. J. Ariens, Academic Press, New York, 1971, 271.
12. P. A. Kollman cikke, X-Ray Crystallography and Drug Action, szerk.: A. S. Horn, C. J. De Ranter, Clarendon, Oxford, 1984, 63.
13. J. E. Douglas, P. A. Kollman: *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4295 (1980).
14. G. Peinel, H. Frischleder, F. Birnstock: *Theoret. Chim. Acta* 57, 245 (1980).
15. G. Náray-Szabó, P. Nagy cikke, Molecular Basis of Cancer: Interdisciplinary Discussion on Basic and Applied Aspects of Cancer, szerk.: R. Rein, Alan Liss, New York, 1984,
16. P. Nagy, G. Náray-Szabó: *Canad. J. Chem.* 63, 1694 (1985).
17. P. Nagy, G. Náray-Szabó: *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 123, 413 (1985).
18. M. Czugler, J. Ángyán, G. Náray-Szabó, E. Weber: *J. Am. Chem. Soc.* 108, 1275 (1986).
19. F. C. Bernstein, T. F. Koetzle, G. J. B. Williams, E. F. Mayer, M. D. Brice, J. R. Rogers, O. Kennard, T. Shimanouchi, T. Tasumi: *J. Mol. Biol.* 112, 535 (1977).
20. R. Huber, J. Deisenhofer: *Protein Data Bank File* 84SB13, 103 (1984).
21. R. Huber, W. Bode: *Acc. Chem. Res.* 11, 114 (1978).
22. J. Ángyán, G. Náray-Szabó: Program PROTPOT, CHINOIN Computer Centre, H-1325 Budapest, P.O. B. 110, Hungary, 1981.
23. G. Náray-Szabó: *Int. J. Quant. Chem.* 16, 265 (1979).
24. G. Náray-Szabó, A. Grofcsik, K. Kósa, M. Kubinyi, A. Martin: *J. Comput. Chem.* 2, 58 (1981).

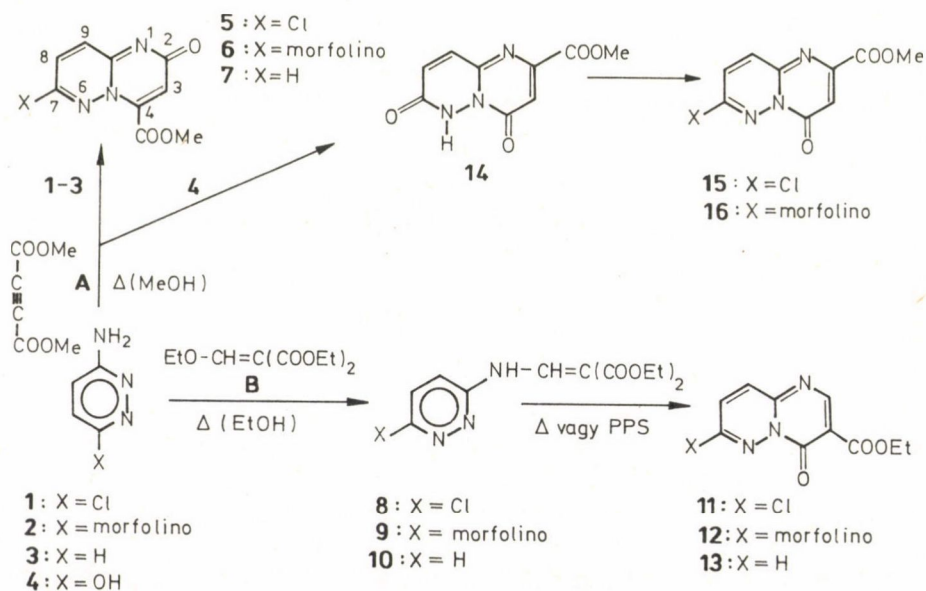
25. M. R. Peterson, R. A. Poirier: Program MONSTERGAUSS, Department of Chemistry, University of Toronto, Toronto, Ont., Canada M5S 1A1.
26. W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople: *J. Chem. Phys.* 51, 2657 (1969).
27. H. Umeyama, K. Morokuma: *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1316 (1977).
28. R. Taylor, O. Kennard: *Acc. Chem. Res.* 17, 320 (1984).
29. C. W. Thornber: *Chem. Soc. Rev.* 8, 563 (1979).
30. D. H. Rich: *J. Med. Chem.* 28, 263 (1985).
31. W. P. Jencks, *Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol.* 43, 219 (1976).
32. M. N. G. James, A. Sielecki: *J. Mol. Biol.* 163, 299 (1983).
33. L. F. Kuyper, B. Roth, D. P. Baccanari, R. Ferone, C. R. Beddell, J. N. Champness, D. K. Stammers, J. G. Dann, F. E. Norrington, D. J. Baker, P. J. Goodford: *J. Med. Chem.* 28, 303 (1985).
34. P. R. Andrews, D. J. Craik, J. L. Martin: *J. Med. Chem.* 27, 1648 (1984).
35. S. Bajusz, E. Barabás, P. Tolnay, E. Széll, D. Bagdy: *Int. J. Peptide Protein Res.* 12, 217 (1978).

KÍSÉRLETEK AMINO-DIAZINOK KÉT NUKLEOFIL REAKCIÓJÁNAK KVANTUMKÉMIAI ÉRTELMEZÉSÉRE

MÁTYUS PÉTER^a, ŐSAPAY KLÁRA^b, GABÁNYI ZOLTÁN^c,
KASZTREINER ENDRE^a, SOHÁR PÁL^b

(^aGyógyszerkutató Intézet, Budapest; ^bEGIS Gyógyszergyár, Budapest;
^cCOMPUDRUG, Budapest)

Beszámoltunk arról, hogy az 1-3 3-amino-piridazinok dimetil-acetiléndi-karboxiláttal (A) pirimido[1,2-b]piridazin-2-on származékokká (5-7) alakulnak [1], míg etoxi-metilén-dietil-malonáttal (B) amino-metilén-malonátokat (8-10) kapunk, melyeket Dowtherm A-ban 200—250 °C-on vagy polifoszforsavban 100—120 °C-on ciklizálva pirimido[1,2-b]piridazin-4-on származékok (11-13) keletkeznek [1, 2] (1. ábra). Spektroszkópiai adatok alapján egyrészt az el-



1. ábra. 3-amino-piridazinok reakciója dimetil-acetiléndi-karboxiláttal, ill. etoxi-metilén-dietil-malonáttal

vileg ugyancsak lehetséges imidazo[1,2-b]piridazinok és pirido[2,3-c]-piridazinok keletkezését egyértelműen kizártuk, másrészt néhány korábban publikált analóg vegyület szerkezetét helyesbítettük [1].

Folytatva ezirányú munkáinkat, e reakciókat további piridazinszármazékokra terjesztettük ki, továbbá megkíséreltük a kapott eredményeket kvantumkémiai úton kvantitatíve is értelmezni.

3-amino-piridazinok reakciója dimetil acetiléndikarboxiláttal és etoxi-metilén malonátokkal

Évekkel ezelőtt felismertük és elméletileg értelmeztük [3], hogy az amid-I sáv az acil-imino származékoknál, s így a 2-on izomerek esetén is 1650, míg az acil-amino egységet tartalmazó 4-on izomereknél 1700 cm^{-1} körül várható, összhangban a HMO kvantumkémiai módszerrel később számított karbonil π -kötésrend értékekkel [4].

A karbonilcsoport helyzetét illetően támpontot nyújthat az UV spektroszkópia is. A konjugáció eltérő jellegéből adódóan a 310 és 250 nm körüli maximumokhoz tartozó extinkciós koefficiensek hányadosa (ϵ_c/ϵ_b) a 2-on-származékoknál ca. 0,3, míg a 4-on analógoknál ca. 1 [5].

A karbonil-izoméria kérdésének tisztázására javasolt más módszerek, így a proton-proton csatolási állandók [4], vagy az NMR-siftreagensek alkalmazása [6] csak akkor adnak biztos felvilágosítást, ha mindkét izomer rendelkezésre áll.

Farmakológiai és szintetikus célokra mi is előállítottuk az izomer 4-on vegyületeket, s ekként az izomer párok spektrumadatait közvetlenül összehasonlíthattuk.

A 4 vegyület és dimetil-acetilénkarboxilát reakciójában — eltérően az 1-3 származékoktól — addíciós termék kaptunk, mely forró ecetsavban 14 vegyületté ciklizálható. A 14 vegyületet foszforil-kloriddal kezeltük, és a kapott 15 7-klórszármazékból (mely 5 helyzeti izomerje) morfolinnal a 16 7-morfolino-pirimido[1,2-b]piridazin-4-ont, 6 izomerjét is előállítottuk.

Az 5 és 15, illetve a 6 és 16 izomerpárok IR és UV adatai között a várt jelentős különbség figyelhető meg (1. táblázat). Figyelemre méltó eltérés van az ^1H és a ^{13}C NMR spektroszkópiai adatok vonatkozásában is. Az ^1H NMR spektrumban a CH-3 jel a 4-on-származékok esetén paramágnesesen eltolódik a 2-on vegyületek hasonló jeléhez képest, míg a ^{13}C NMR spektrumon 5 és 6 esetén az acil-imino szerkezetben jobban polarizálódó karbonil-kötés miatt a C-2 jel paramágnesesen eltolódik a 15 és 16 vegyületek C-4 jeléhez képest.

1. táblázat

Az 5, 6 és a 15, 16 vegyületek néhány jellemző spektroszkópai adata

Vegyület	IR (KBr)	UV (96%-os EtOH)	¹ H NMR (DMSO-d ₆)	¹³ C NMR (DMSO-d ₆)	
	amid-I (cm ⁻¹)	ϵ_c/ϵ_b	δ_{CH-3} (ppm)	$\delta_{C_{gy}^a}$	$\delta_{C_e^b}$
<u>5</u>	1645	0,23	6,80	167,8	161,8
<u>6</u>	1645	0,11	6,57	168,3	162,8
<u>15</u>	1726	0,88	7,12	158,0	165,6
<u>16</u>	1693	0,72	6,93	158,5	166,2

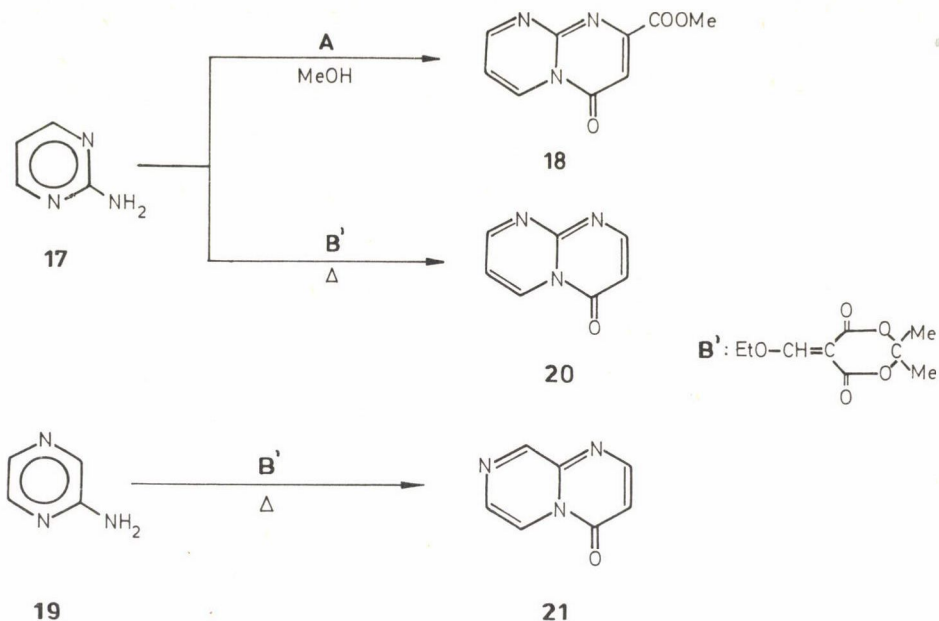
^a C_{gy}: gyűrűs karbonil-szén.^b C_e: észter karbonil-szén.

A 2-on és 4-on sorozatba tartozó vegyületek spektrum adatainak e szignifikáns és tendenciózus különbsége lehetővé teszi a szerkezet megállapítását akkor is, ha csak az egyik izomer spektrumadatai ismertek.

2-amino-pirimidin és 2-amino-pirazin reakciója dimetil-acetiléndiakarboxiláttal és etoxi-metilén-izopropilidén-malonáttal

A 2-amino-pirimidin (17) dimetil-acetiléndiakarboxiláttal az irodalom [7] szerint pirimido[1,2-a]pirimidin-2-on származékot ad. A reakciót a fent leírt kísérleti körülmények között megismételve azonban, a megadotthoz képest lényegesen magasabb olvadáspontú anyagot kaptunk (178, ill. 235 °C). Ezzel szemben a közölt és az általunk mért IR és ¹H NMR spektroszkópai adatok azonosak és az UV és ¹³C NMR jellemzőkkel együtt [IR: amid-I: 1705 cm⁻¹, UV: ϵ_c/ϵ_b : 0,77, ¹H NMR: CH-3: 6,92 ppm, ¹³C NMR: C-4: 159,9, CO-észter: 166,2 ppm] a 18 pirimido[1,2-a]pirimidin-4-on szerkezetet valószínűsítik.

A 2-amino pirazin (19) és dimetil-acetiléndiakarboxilát reakciójából nem sikerült egységes terméket nyernünk.



2. ábra. 2-amino-pirimidin és 2-amino-pirazin reakciója dimetil-acetilén-dikarboxiláttal, ill. etoxi-metilén-izopropilidén-malonáttal

Mindkét amino-heterociklus etoxi-metilén-izopropilidén-malonáttal elkülöníthető amino-metilén-malonáton át pirimido[1,2-a]pirimidin-4-ont (20), illetve pirazino[1,2-a]pirimidin-4-ont (21) eredményez [8] (2. ábra).

Kvantumkémiiai számítások

A perturbációs elmélet alapján [9, 10] megkíséreltük az 1-4, 17 és 19 amino-diazinok dimetil-acetiléndikarboxiláttal (A) és etoxi-metilén-malonáttal (B) végbemenő reakcióit értelmezni.

Az amidens reaktivitás becslésének vonatkozásában a perturbációs elméletet kritika is érte [11], azonban alkalmazhatóságához — mint ezt példák is igazolják — számos esetben nem férhet kétség [10].

Az elmélet szerint a donor-akceptor reakciókban a perturbációs energia töltés- és pálya-tagra bontható, előbbiben a kombinálódó atomok teljes töltése (q), utóbbiban pedig — alapvető fontossággal [12] — a határ-elektron-sűrűség (C_{HOMO}^2 , ill. C_{LUMO}^2) értékek szerepelnek.

2. táblázat

Az 1-4, 17 és 19 vegyületek exo- és endo-nitrogénatomjának töltés- és határ-elektronsűrűségi adatai, valamint a molekulák HOMO energiaértékei

Vegyület	E_{HOMO}	$q_{\text{N(exo)}}$	$q_{\text{N(endo)}}$	$c_{\text{HOMO(exo)}}^2$	$c_{\text{HOMO(endo)}}^2$
<u>1</u>	-0,4316	-0,245	-0,161	0,257	0,151
<u>2</u>	-0,3628	-0,272	-0,150	0,071	0,038
<u>3</u>	-0,4299	-0,249	-0,170	0,367	0,207
<u>4</u>	-0,3721	-0,278	-0,139	0,117	0,187
<u>17</u>	-0,4236	-0,270	-0,250	0,307	0,151
<u>19</u>	-0,4142	-0,268	-0,203	0,311	0,121

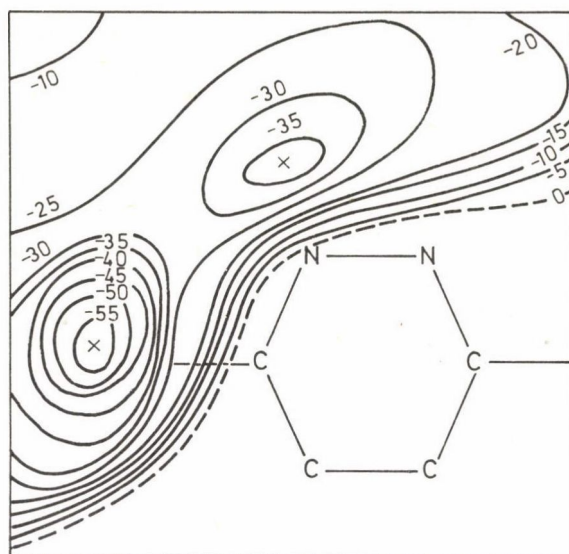
3. táblázat

Etoxi-metilén-dietil-malonát (B) és dimetil-acetilén-dikarboxilát (A) elektrofil centrumjainak töltés- és határ-elektronsűrűségi adatai, valamint a molekulák LUMO energiaértékei

Vegyület	E_{LUMO} (a.e.)	$q_{\text{C-1}}$ (e)	$q_{\text{C(=O)}}$ (e)	$c_{\text{LUMO/C-1}}^2$	$c_{\text{LUMO/C(=O)}}$
<u>B</u>	0,0831	0,249 (EtO- <u>CH</u>)	0,420	0,490 (EtO- <u>CH</u>)	0,078
<u>A</u>	0,0824	-0,036 (C=C)	0,419	0,160 (C=C)	0,158

Az 1-4, 17 és 19, illetve az A és B vegyületek töltés- és határ-elektronsűrűség adatait, valamint a pályae energiákat CNDO/2 módszerrel [13] határoztuk meg. A számításhoz szükséges geometriai paramétereket röntgendiffrakció [14] és CNDO optimalizált [15] adatok alapján adtuk meg. Az eredményeket a 2. és 3. táblázatban foglaltuk össze.

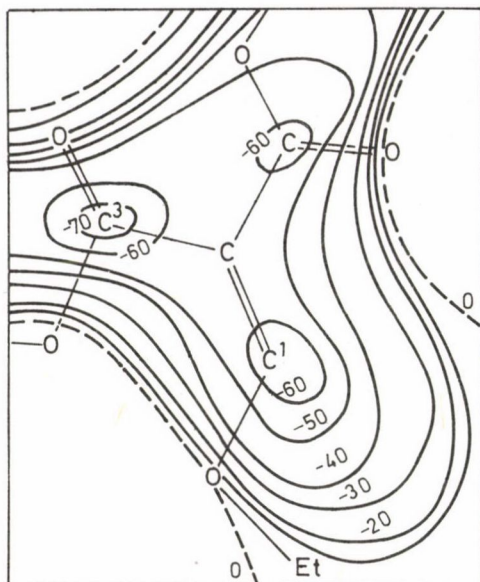
A kísérleti tapasztalattal jó összhangban állnak a számítással kapott eredmények a B reagens esetén: pályakontrollált reakcióban az exociklusos



3. ábra. Az 1 vegyület elektrofil elektrosztatikus potenciáltérképe (kJ/mól)

nitrogénatom és az etoxi-metilén-csoport szénatomja (C-1) közötti kölcsönhatás energetikailag kedvezőbb, mint az alternatív kombináció ($C^2_{\text{HOMO(exo)}} > C^2_{\text{HOMO(endo)}}$, ill. $C^2_{\text{LUMO(C-1)}} > C^2_{\text{LUMO(C=O)}}$) (töltéskontrollált reakcióban szintén az exociklusos nitrogénatom venne részt, de nem a C-1 atommal, hanem a karbonil-szénatommal reagálna).

Az acetilén-karbonsav-észterek és gyenge amino-nukleofilek közötti reakció általában a hármas kötésen bekövetkező nukleofil addíció [16]. Esetünkben is ezt a kezdő lépést feltételezve a számítások nem magyarázzák a pirimido[1,2-b]piridazin-2-on-származékok 4-on-izomerekkel szemben tapasztalt kedvezményezett keletkezését: pályakontrollált reakcióban A elektrofil centrumai csaknem azonos eséllyel vennének részt ($C^2_{\text{LUMO(Csp)}} \sim C^2_{\text{LUMO(C=O)}}$); ezzel szemben töltéskontrollt feltételezve, a számítások alapján várt kölcsönhatás eredménye az exociklusos nitrogénatom és az észter-karbonil-csoport reakciója, és az ezt követő gyűrűzárás egyezik a tapasztalattal. Ezen értelmezés szerint azonban a 3-amino-6(1H)-piridazinon (4) és A reakciója anomális: az endociklusos nitrogénatom határ-elektronsűrűsége kisebb, mint az endociklusos nitrogénatomé, illetve töltés kontroll esetén – ez esetben is – 2-on-izomerek keletkezését várhatnánk, míg a kísérlet szerint 4-on-izomert (14) kapunk.

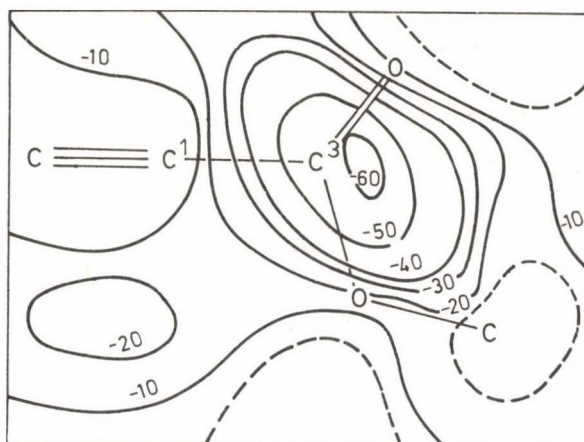


4. ábra. A B reagens nukleofil elektrosztatikus potenciáltérképe (kJ/mól)

Fentiek alátámasztására, illetve az ellentmondások tisztázására elkészítettük az 1-4 vegyületek elektrofil és az A, B reagensek nukleofil elektrosztatikus potenciáltérképét (3., ill. 4. és 5. ábra). Az 1-4 vegyület térképe tipikusnak tekinthető az 1-4 sorozatra. A molekula síkjától különböző távolságban (1,5, 2,5 és 3 Å) kapott térképek kvalitatíve nem különböznek egymástól. A 3.-5. ábrák adatai a legmélyebb minimum értékekkel rendelkező 1,5 Å távolságra vonatkoznak. Az elektrosztatikus potenciált a N á r a y - S z a b ó által bevezetett kötészárulék módszerrel számítottuk ki [17], majd meghatároztuk az egy pontszerű elektrofil, ill. nukleofil támadására információt adó elektrosztatikus kölcsönhatási energiát [18]:

$$E_{es}(A,M) = q_A V_M(\underline{r})_A + E_{corr}(A,M),$$

ahol A pontszerű elektrofil, ill. nukleofil támadja M molekulát; $V_M(\underline{r})_A$ a molekula elektrosztatikus potenciálja az A helyen, melynek töltése $q_A = -1$, ha elektrofil és $q_A = +1$, ha nukleofil a támadó ágens; $E_{corr}(A,M)$ korrekciós tag.



5. ábra. Az A nukleofil elektrosztatikus potenciáltérképe (kJ/mól)

A potenciáltérképek helyi minimumai az elektrofil, illetve nukleofil reagens támadására kedvező helyekről adnak felvilágosítást [17].

A potenciáltérképek alapján az 1-4 vegyületek és az A reagens reakciójában — mely pirimido[1,2-b]piridazin-2-on származékhoz vezet — az exociklusos nitrogénatom és a karbonil-szénatom, azaz a nagy negatív potenciálú helyek kombinációja a kedvezőbb, összhangban a tapasztalattal, míg a B reagens esetén a tapasztalt szelektivitás — az exociklusos nitrogénatom és a C-1 szénatom reakciója — nem magyarázható, mert a reagens elektrofil centrumai közel azonos reaktivitásúak.

Köszönetnyilvánítás. Köszönettel tartozunk Náray-Szabó Gábornak, a kémiai tudományok doktorának (CHINOID) a rendelkezésünkre bocsátott programokért, uoyancsak neki, valamint Kuszmán Jánosnak, a kémiai tudományok doktorának (GYKI) és Heinrich Wamhoff professzornak (Friedrich Wilhelms Universität, Bonn, NSZK) értékes tanácsaikért.

ÖSSZEFOGLALÁS

Tanulmányoztuk az 1-4 3-amino-piridazinok, 2-amino-pirimidin (17) és 2-amino-pirazin (19) dimetil-acetilénkarboxiláttal (A), illetve etoxi-metilén-malonáttal (B) végbemenő reakcióit. B reagenssel amino-metilén-malonátok keletkeznek, melyek ciklizálása 11-13, 20 és 21 kondenzált pirimidin-4-on-, míg A esetén 1-3 2-on-, 4 és 17 pedig 4-on-származékot eredményez.

A termékek szerkezetét spektroszkópiai úton igazoltuk.

A perturbációs elmélet alapján a B reagens esetén pályakontrollált reakcióban a várt termékek azonosak a preparatív eredményekkel. Ezzel szemben az A reagenssel töltéskontroll vezet a preparatív úton kapottakkal azonos eredményre.

Az elektrosztatikus potenciáltérképek alapján A esetén a fentivel megegyező eredményre jutottunk.

SUMMARY

The reactions of 3-aminopyridazines 1-4, 2-aminopyrimidine (17) and 2-aminopyrazine (19) with dimethyl acetylene-dicarboxylate (A) and diethyl ethoxymethylenemalonate (B), resp., were investigated. The reactions of B resulted in aminomethylenemalonates, which were cyclized to the condensed pyrimidin-4-ones 11-13, 20 and 21, while the reaction of A with 1-3 gave 2-one and with 4, 17 led to the formation of 4-one derivatives.

The structure of the products was established by spectroscopic method.

Based on the perturbation theory under orbital control in the case of B, while under charge control in the case of A, the obtained products are identical with the theoretical expected ones.

On the basis of the electrostatical potential maps in the case of A the above results were also obtained.

IRODALOM

1. Mátyus, P., Kasztreiner, E., Szilágyi, G., Sóti, M., Sohár, P.: *Heterocycles*, 20, 2225 (1983).
2. Stanovnik, B., Tišler, M.: *Tetrahedron Letters*, 1, 33 (1968).
3. Sohár P.: *Magyar Kémiai Folyóirat*; 74, 298 (1968).
4. Pollak, A., Stanovnik, B., Tišler, M.: *J. Org. Chem.*, 36, 2457 (1971).
5. Allen, H. F. C., Beilfuss, R. H., Burness, M. D., Reynolds, A. G., Tinker, F. J., Vanallen, A. J.: *J. Org. Chem.*, 24, 779 (1959).
6. Yale, L. H., Toeplitz, B., Gougutas, Z. J., Puar, M.: *J. Heterocyclic Chem.*, 10, 123 (1973).
7. Sharma, M. N.: *Curr. Sci. (India)*, 43, 179 (1974); *C.A.* 81, 3891.
8. 1, 147. 760 sz. nagy-britanniai szabadalmi leírás (*C.A.* 71 P 49967a).
9. Klopman, G.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 223 (1968).
10. Klopman, G.: in *Chemical Reactivity and Reaction Paths*. Ed. Klopman, G., p. 55, Wiley-Interscience, New York, 1974; Klopman, G.: *Theochem* 12, 121 (1983).
11. Drago, S. R.: *J. Chem. Educ.*, 51, 300 (1974); Gompper, R., Wagner, H.: *Angew. Chem.*, 88, 389 (1976).

12. Fleming, I.: Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, p. 45, Verlag Chemie, Weinheim, 1979.
13. Pople, A. J., Santry, P. D., Segal, G.: J. Chem. Phys., 43, S129 (1965); Pople, A. J., Segal, G.: *ibid.*, 43, S136 (1965); 44, 3289 (1966).
14. Cucka, P.: Acta Cryst., 16, 318 (1963); Benghiat, V., Leiserovitz, L., Schmidt, J. M.: J.C.S. Perkin II, 1972, 1769; Schmueli, U., Shanan-Atidi, H., Horwitz, H., Shvo, Y.: J.C.S. Perkin II, 1973, 657; Chao, M., Schempp, E., Rosenstein, D. R.: Acta Cryst., B32 288 (1976); Furberg, S., Grøgaard, J.: Acta Chem. Scand. A34, 695 (1980); Golic, L., Kaucic, V., Stanovnik, B., Tišler, M.: Vestn. Slov. Kem. Drus., 28, 121 (1981); Michel, A., Gustin, R., Evarard, G., Durant, F.: Bull. Soc. Chim. Belg., 91, 49, 123 (1982).
15. Niemeyer, H. M.: Tetrahedron, 33, 1369 (1977).
16. George, V. M., Khetan, K. S., Gupta, K. R.: in Advances in Heterocyclic Chemistry. Ed. Karitzky, R. A., Boulton, J. A., Vol. 19. p. 280, Academic Press, New York—San Francisco—London, 1976.
17. Náráy-Szabó, G.: Int. J. Quant. Chem., 16, 265 (1979); Náráy-Szabó, G., Grofcsik, A., Kósa, K., Kubinyi, M., Martin, A.: J. Comput. Chem., 2, 58 (1981).
18. Náráy-Szabó, G.: Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 51, 65 (1981).

A KROMON ÉS KÉNaNALOGONJAI EGYENSÚLYI GEOMETRIAI PARAMÉTEREINEK SZÁMÍTÁSA
CNDO/2 ÉS MINDO/3 MÓDSZEREKKEL

SOMOGYI ÁRPÁD

(Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, Debrecen)

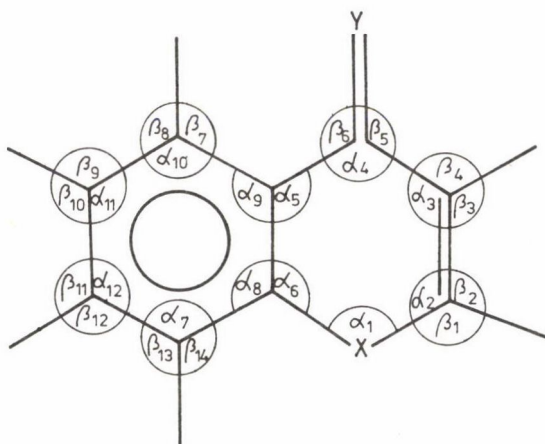
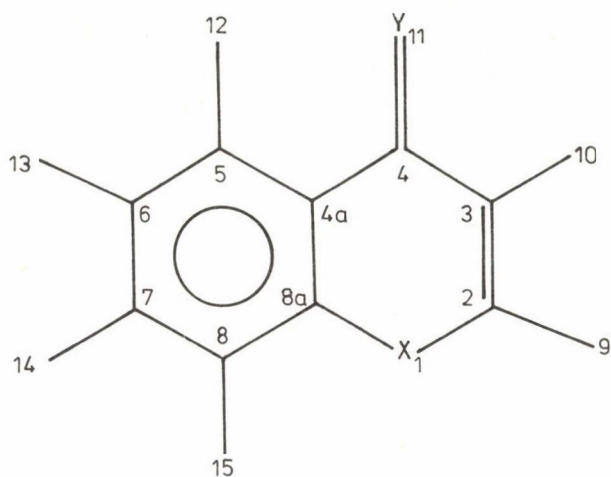
KOMÁROMI ISTVÁN, DINYA ZOLTÁN

(MTA Antibiotikum Kémiai Kutatócsoport, Debrecen)

Egyensúlyi geometriai paraméterek kvantumkémiai módszerekkel történő meghatározásával nagyon gyakran találkozhatunk napjaink irodalmában. Ezek a P u l a y-féle erőmódszeren [1] alapuló számítások viszonylag gyorsan elvégezhetők és az általuk nyert adatok kiegészítik, sőt esetlegesen pótolják a kísérleti, pl. röntgen- és elektrondiffrakciós, mikrohullámú spektroszkópiai módszerekkel kapott adatokat. Az elmúlt években számos összefoglaló jelent meg a különböző bázisú ab initio [2, 3, 4] és szemiepirikus [5—11] módszerek geometriai optimalásra való felhasználhatóságáról. Annak ellenére, hogy találkozhatunk olyan véleménnyel, miszerint a szemiepirikus módszerek nem alkalmasak a kísérleti geometriai paraméterek helyes visszaadására (ld. pl. [2]), a számos sikeres alkalmazás (pl. uracilszármazékok [8], 4H-pirán-4-on (η -piron) és kénanalogonjai [11]) alapján és összhangban más szerzők [9, 10] véleményével, úgy véljük, hogy szerkezetileg hasonló molekulák esetén a szemiepirikus módszerek alkalmasak a geometriai paraméterek relatív változásainak visszaadására.

Jóllehet egytagú heterociklusos molekulák ab initio és szemiepirikus szintű geometriai optimalása igen gyakori, a benzokondenzált analógokra vonatkozóan kevés példát találhatunk az irodalomban. Tekintettel arra, hogy a számítógépi idő jelentősen nő a növekvő elektronszámmal, még a közepes bázisú ab initio számítások is jelentős gépidő ráfordítást igényelnének az utóbbi vegyületek esetében. Ezért úgy véljük, hogy a szemiepirikus módszerek alkalmazása a nagy elektronszámú benzokondenzált heterociklusok egyensúlyi geometriájának meghatározására napjainkban még mindenképpen időszerű, sőt olykor az egyedüli lehetőség is.

Kapcsolódva a η -pironra és kénanalogonjaira vonatkozó korábbi szemiepirikus számításainkhoz [11], jelen munkánk célja a fenti vegyületek 1. ábrán



1. ábra. Az atomok számozása és a síkdeformációs szögek jelölése
 (I: $\bar{X} = 0, \bar{Y} = 0$; II: $X = 0, Y = S$; III: $X = S, Y = 0$; IV: $X = S, Y = S$)

feltüntetett I-IV benzokondenzált származékai egyensúlyi geometriáinak CNDO/2 és/vagy MINDO/3 módszerekkel történő meghatározása volt. Bár szemiempirikus számításokat már végeztek az I-IV molekulákra (ld. pl. [12]), teljes geometriai optimalásukra vonatkozóan tudásunk szerint nincs semmilyen utalás az irodalomban. Hasonlóan nem ismeretes ezen vegyületek kísérleti geometriája sem, de a számos spektroszkópiai vizsgálat (ld. pl. [13, 14, 15])

1. táblázat

A GDIIS módszerrel [18] történő geometriai optimaláshoz használt
belső koordináták^a

Nyújtási koordináták	Hajlítási koordináták
----------------------	-----------------------

$r(X_1-C_2)$	$\beta_2 - \beta_1$
$r(C_2=C_3)$	$\beta_4 - \beta_3$
$r(C_3-C_4)$	$\beta_5 - \beta_6$
$r(C_4-C_{4a})$	$\beta_7 - \beta_8$
$r(C_{4a}-C_5)$	$\beta_9 - \beta_{10}$
$r(C_5-C_6)$	$\beta_{11} - \beta_{12}$
$r(C_6-C_7)$	$\beta_{13} - \beta_{14}$
$r(C_7-C_8)$	
$r(C_8-C_{8a})$	
$r(C_{8a}-C_{4a})$	
$r(C_{8a}-X_1)$	
$r(C_4=X_{11})$	
$r(C_2-H_9)$	
$r(C_3-H_{10})$	
$r(C_5-H_{12})$	
$r(C_6-H_{13})$	
$r(C_7-H_{14})$	
$r(C_8-H_{15})$	

Gyűrűdeformációs koordináták

$$\begin{array}{l}
 2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + 2\alpha_4 - \alpha_5 - \alpha_6 + 2\alpha_7 - \alpha_8 - \alpha_9 + 2\alpha_{10} - \alpha_{11} - \alpha_{12} \\
 2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + 2\alpha_4 - \alpha_5 - \alpha_6 - 2\alpha_7 + \alpha_8 + \alpha_9 - 2\alpha_{10} + \alpha_{11} + \alpha_{12} \\
 \alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_6 - \alpha_7 + \alpha_8 - \alpha_9 + \alpha_{10} - \alpha_{11} + \alpha_{12} \\
 -\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4 - \alpha_5 + \alpha_6 - \alpha_7 + \alpha_8 - \alpha_9 + \alpha_{10} - \alpha_{11} + \alpha_{12} \\
 \alpha_2 - \alpha_3 \quad \quad \quad + \alpha_5 + \alpha_6 \quad \quad \quad + \alpha_8 - \alpha_9 \quad \quad \quad + \alpha_{11} + \alpha_{12} \\
 -\alpha_2 + \alpha_3 \quad \quad \quad - \alpha_5 + \alpha_6 \quad \quad \quad + \alpha_8 - \alpha_9 \quad \quad \quad + \alpha_{11} - \alpha_{12}
 \end{array}$$

^a Az atomok számozását és a sídeformációs szögek jelölését ld. az 1. ábrán.

és megfelelő hivatkozásaik) alapján levonhatók bizonyos következtetések a szerkezetre vonatkozóan. A kromonra (I) vonatkozó dipólusnyomaték mérések alapján pl. joggal feltehető, hogy a molekula sík, azaz C_s szimmetriájú [15]. Ugyancsak valószínűsíthető a 4H-benzotiopirán-4-on(tiochromon III) sík szerkezete, mivel a dipólusnyomaték mérések az S_1 kénatom magányos elektronpárjai és az aromás gyűrű közötti kölcsönhatásra utalnak [15]. Az említett kísérleti adatok alapján geometriai optimálásainkban csak a sík szerkezetű, standard geometriai paraméterekkel megadott geometriát választottuk kezdeti geometriának mind a négy molekulánál.

A geometriai optimálásokat Rinaldi Geom programrendszerének [16] Mayer és Révész által módosított változatával [17] végeztük el. Az automatikus geometriai optimálásra a GDIIS módszert [18] alkalmaztuk. A már említett módon megválasztott kezdeti geometriákból kiindulva 9-10 optimálási lépés elegendő volt a kb. 10^{-4} -es gradiensnorma eléréséhez. A GDIIS módszerhez szükséges belső koordinátákat [19] alapján definiáltuk és az 1. táblázatban tüntettük fel.

A CNDO/2 és/vagy MINDO/3 módszerekkel a kromonra (I) és kénanalogonjaira (II-IV) kapott egyensúlyi geometriai paramétereket és a dipólusnyomatékot a 2. és 3. táblázatban tüntettük fel. Számítási eredményeink összhangban vannak a már korábban is ismert ténnyel, hogy a CNDO/2 és MINDO/3 módszerek jobban reprodukálják a gyűrűt alkotó kötések, mint a gyűrűből kifelé mutatókat [7, 8, 11]. Így pl. irreálisan nagy értékeket kapunk mind a két módszerrel a C-H kötéhosszakra. A C=O kötéhosszat a CNDO/2 módszer jelentősen túlbecsüli, míg a MINDO/3 módszer — bár kisebb mértékben, de — alábecsüli. Megjegyezzük azonban, hogy a gyűrűt alkotó kötésekre kapott értékekből is csak a relatív változásokra következtethetünk a vizsgált molekulasorozaton belül. Így pl. a kromonnál (I) mind a CNDO/2, mind a MINDO/3 számítások szerint az O_1 oxigénatom és az aromás gyűrű közötti $r(C_{8a}-O_1)$ kötéhossz nő az $r(O_1-C_2)$ kötéhosszhoz viszonyítva, míg az $r(C_3-C_4)$ és az $r(C_4-C_{4a})$ C-C egyszeres kötéseknel fordított a helyzet. Ez azt mutatja, hogy az aromás gyűrű erősebb kölcsönhatásban van az $O_{11}=C_4-C_3=C_2$ telítetlen rendszerrel, mint az O_1 heteroatommal. A $C=O \longrightarrow C=S$ (I \longrightarrow II) csere csökkenti az aromás gyűrű és a $S_{11}=C_4-C_3=C_2$ rendszer közötti kölcsönhatást, és jelentősebbé válik a C=S és C=C kötések közötti konjugáció. A tiokromon(III) esetében a CNDO/2 számítás szépen tükrözi az S_1 kénatom magányos elektronpárjai és az aromás gyűrű közötti, korábban már említett kölcsönhatást, hiszen az $r(C_{8a}-S_1)$ kötéstávolság jelentősen, 3,5 pm-mel rövidebb, mint az $r(S_1-C_2)$ kötéhossz. Valószínűleg ennek a kölcsönhatásnak tudható be az aromás gyű-

2. táblázat

A kromon (I) és kénanalogonjai (II-IV) számított egyensúlyi geometriai paramétereit (kötéshosszak)

Paraméter ^a	I		II ^b		IV	
	CNDO/2	MINDO/3	CNDO/2	CNDO/2	MINDO/3	
$r(X_1-C_2)$	135,5	132,1	135,4	174,2	173,5	
$r(C_2=C_3)$	133,7	135,2	134,3	133,7	134,0	
$r(C_3-C_4)$	145,1	150,9	141,8	145,1	146,0	
$r(C_4-C_{4a})$	143,9	148,4	143,0	145,3	148,1	
$r(C_{4a}-C_5)$	138,0	142,9	139,9	139,5	143,7	
$r(C_5-C_6)$	139,8	139,7	137,7	138,8	139,5	
$r(C_6-C_7)$	138,7	140,9	138,9	139,3	140,9	
$r(C_7-C_8)$	138,0	139,7	138,1	138,4	140,0	
$r(C_8-C_{8a})$	139,4	142,1	139,3	138,8	140,8	
$r(C_{8a}-C_{4a})$	140,3	144,0	140,5	138,2	143,3	
$r(C_{8a}-X_1)$	137,2	133,8	137,2	170,7	175,6	
$r(C_4=Y_{11})$	127,9	121,1	167,3	127,8	162,9	
$r(C_2-H_9)$	111,9	111,4	111,9	111,4	110,1	
$r(C_3-H_{10})$	111,4	110,2	111,4	112,3	110,0	
$r(C_5-H_{12})$	111,8	110,5	111,9	111,8	110,6	
$r(C_6-H_{13})$	111,6	109,9	111,7	111,8	110,2	
$r(C_7-H_{14})$	111,8	110,6	111,8	111,8	110,5	
$r(C_8-H_{15})$	111,6	110,2	111,6	112,7	110,4	

^a Az atomok számozását ld. az 1. ábrán. A kötéshosszak pm egységekben.

^b Nincs MINDO/3 O-S kötésparaméter.

rűben bekövetkező torzulás is (3. táblázat, α_6 , α_8 és α_9 szögek), mely ennél a molekulánál a legnagyobb.

3. táblázat

A kromon (I) és kénanalogonjai (II-IV) számított egyensúlyi geometriai paraméterei (kötésszögek) és dipólusnyomatékai

Paraméter ^a	<u>I</u>		<u>II</u> ^b		<u>III</u> ^b		<u>IV</u>	
	CNDO/2	MINDO/3	CNDO/2	MINDO/3	CNDO/2	MINDO/3	CNDO/2	MINDO/3
α_1	116,1	124,0	117,3	124,0	100,5	108,0	116,6	120,7
α_2	126,6	122,7	126,1	122,7	116,6	120,7	134,0	127,6
α_3	119,7	121,0	117,8	121,0	134,0	127,6	120,5	120,5
α_4	115,4	113,8	118,8	113,8	120,5	120,5	111,4	123,3
α_5	119,6	118,6	118,1	118,6	111,4	123,3	137,0	119,9
α_6	122,6	119,9	121,9	119,9	137,0	119,9	111,5	119,2
α_7	119,3	117,4	118,9	117,4	111,5	119,2	134,3	123,3
α_8	121,6	123,9	121,3	123,9	134,3	123,3	110,1	114,6
α_9	116,9	114,8	117,7	114,8	110,1	114,6	120,7	122,9
α_{10}	122,2	122,5	121,5	122,5	120,7	122,9	123,9	120,0
α_{11}	119,3	120,0	119,5	120,0	123,9	120,0	121,1	120,0
α_{12}	120,7	121,4	121,1	121,4	119,5	120,0		

Dipólusnyomatékok [D]

μ (szám.)	3,23	4,10	2,89	3,88	4,31
μ (kis.)		3,46 [15]		3,48 [15]	

^a Az atomok számozását ld. az 1. ábrán. A kötésszögek fok egységekben.

^b Nincs MINDO/3 0-5 kötésparaméter.

Megjegyezzük, hogy a MINDO/3 számítás szerint IV esetében már nincs számottevő kölcsönhatás az S_1 atom és az aromás gyűrű között.

Érdeemes azt is megvizsgálni, hogyan változnak a kromonra (I) és kénanalogonjaira (II-IV) kapott optimált geometriai paraméterek a ρ -piron és megfelelő kénanalogonjaihoz [11] képest (4. táblázat). Az így kapott relatív

4. táblázat

A kromon (I) és a β -piron [11], valamint megfelelő tioanalogonjaik optimált geometriai paramétereinek különbségei^a

Paraméter ^b	I		II ^c		IV	
	CNDO/2	MINDO/3	CNDO/2	CNDO/2	MINDO/3	
$r(C_{8a}-X_1)$	1,5	1,0	1,7	-1,7	1,8	
$r(X_1-C_2)$	-0,2	-0,7	-0,1	1,8	-0,3	
$r(C_2=C_3)$	0,0	-0,1	0,0	0,7	-0,3	
$r(C_3-C_4)$	1,1	2,1	-0,2	0,7	-0,3	
$r(C_{4a}-C_4)$	-0,1	-0,4	1,1	0,9	1,8	
$r(C_4=Y_{11})$	-0,1	0,0	-0,8	-0,2	1,3	
α_1	2,7	2,5	2,8	-8,0	1,9	
α_4	2,0	1,9	2,5	0,2	2,8	

^a A táblázatban feltüntetett értékek az $r_i^{opt.}$ (kromon) - $r_i^{opt.}$ (β -piron), $r_i^{opt.}$ (II) - $r_i^{opt.}$ (4H-pirán-4-tion) stb. különbségek, a kötéstávolságoknál pm, a kötésszögeknekél fok egységekben.

^b A jelöléseket ld. az 1. ábrán.

^c Nincs MINDO/3 O-S kötésparaméter.

változások szintén alátámasztják a fentebb említett következtetéseket. Megjegyezzük még, hogy a kromon (I) és a β -piron összehasonlításban a CNDO/2 és a MINDO/3 módszer gyakorlatilag ugyanolyan eltéréseket eredményez. Ebből arra következtethetünk, hogy az alkalmazott szemiempirikus módszerek valószínűleg helyesen tükrözik a tényleges geometriai változásokat.

Végül megjegyezzük, hogy a 4H-benzotioipirán-4-tionra (IV) a rendelkezésünkre álló programmal [16, 17] CNDO/2 közelítésben, spd pályákkal nem tudunk számításokat végezni dimenzió problémák miatt, ezért csak sp bázisú CNDO/2 eredményeink vannak. Tekintettel azonban arra, hogy a szulfonil-kloridokra vonatkozó korábbi tapasztalatok [20], illetve a β -piron, illetve kromon (I) kénanalogonjaira vonatkozó előzetes sp bázisú CNDO/2 eredményeink [21] alapján az spd bázissal nyert geometriai (és egyéb kvantumkémiái) para-

méterek jelentősen eltérnek az sp bázissal kapottakétól, az említett eredményeket nem tüntettük fel a 2–4. táblázatokban.

Összegezve megállapíthatjuk, hogy a kromonra (I) és kénanalogonjaira (II–IV) vonatkozó CNDO/2 és MINDO/3 szemieempirikus módszerekkel kapott optimált geometriai paraméterek felhasználhatók a korábbi kísérleti vizsgálatokból nyert relatív szerkezeti változások visszaadására. Számításaink megerősítik azt a véleményt, miszerint a szemieempirikus módszerek hatékonysága optimált geometriai paraméterek meghatározására nem becsülhető le, legalábbis amíg relatív szerkezeti változások vizsgálatáról van szó.

ÖSSZEFOGLALÁS

CNDO/2 és/vagy MINDO/3 szemieempirikus kvantumkémiai módszerekkel meghatároztuk a 4H-benzipiran-4-on (kromon, I), a 4H-benzopirán-4-tion (II), a 4H-benzotiopirán-4-on (III) és a 4H-benzotiopirán-4-tion (IV) egyensúlyi geometriai paramétereit. Eredményeink megerősítik azt a véleményt, miszerint a szemieempirikus módszerek felhasználhatók szerkezetileg hasonló molekulák relatív geometriai változásainak visszaadására.

SUMMARY

Equilibrium geometries of 4H-benzopyran-4-one (I), 4H-benzopyran-4-thione (II), 4H-benzothiopyran-4-one (III) and 4H-benzothiopyran-4-thione (IV) are calculated by CNDO/2 and/or MINDO/3 semiempirical quantumchemical methods. Our results confirm the opinion that semiempirical methods can be used for the reproduction of the relative changes of geometry within a series of compounds with similar structure.

IRODALOM

1. Pulay, P.: Mol. Phys. 17, 197 (1969);
Pulay, P., Török, F.: Mol. Phys. 25, 1153 (1973).
2. Schaefer, L.: J. Mol. Struct. 100, 51 (1983).
3. Boggs, J. E., Cordell, F. R.: J. Mol. Struct. 76, 329 (1981).
4. Fogarasi, G., Pulay, P.: Ab Initio Vibrational Force Fields, Annual Rev. Phys., Chem., Ed. Rabinovitch, B. S., Annual Reviews Inc., Palo Alto, 1984. Vol. 35, pp. 191–213.
Fogarasi, G., Pulay, P.: Vibrational Spectra and Structure, Ed. Doring, J. R., Vol. 14., Amsterdam—Oxford—New York, Elsevier, megjelenés alatt.

5. Hehre, W. J., Ditchfield, R., Radom, L., Pople, J. A.:
J. Amer. Chem. Soc. 92, 4796 (1970).
6. Pople, J. A.: J. Amer. Chem. Soc. 97, 5306 (1975).
Hehre, W. J.: J. Amer. Chem. Soc. 97, 5308 (1975).
7. Bingham, R. C., Dewar, M. J. S., Lo, D. H.: J. Amer. Chem. Soc.
97, 1294, 1302, 1307, 1311 (1975).
Dewar, M. J. S.: J. Amer. Chem. Soc. 97, 6591 (1975).
8. Császár, P., Harsányi, L.: Kém. Közl. 54, 213 (1980).
Harsányi, L., Császár, P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 111, 351
(1982).
9. Flanigan, M. C., Komornicky, A., McIver, J. W., Jr.: Semi-
empirical Methods of Electronic Structure Calculations, Part B, Applica-
tions, Ed. Segal, G. A., Plenum Press, New York—London, 1977, pp. 1—47.
10. Dewar, M. J. S.: J. Mol. Struct. 100, 41 (1983).
11. Somogyi, Á., Dinya, Z., Császár, A., Császár, P.: elküld-
ve a J. Mol. Struct. (THEOCHEM) folyóirathoz.
12. Angelo, A., Golonna, F. P., Guerra, M., Bonini, B. F.,
Mazzanti, G., Dinya, Z.: J. Organomet. Chem. 221, 47 (1981).
Ahuja, V. K.: Ind. J. Chem. 16A, 531 (1978).
Ahuja, V. K., Ray, N. K.: Ind. J. Chem. 16A, 64 (1978).
Ahuja, V. K., Kapoor, K. L., Ray, N. K.: Ind. J. Chem. 11, 143
(1973).
Sterk, H., Holzer, H.: Org. Magn. Res. 6, 133 (1974).
Orlov, V. D., Borovoj, I. A., Tisenko, V. N., Lavrusin,
V. F.: Teoret. Ekszp. Him. 10, 105 (1974).
13. Schneider, H.-J., Agrawal, P. K.: Tetrahedron 40, 1025 (1984).
14. Dereu, N., Renson, M., Mollier, Y., Coustumer, G. Le.:
J. Organomet. Chem. 208, 23 (1981).
15. Lumbroso, H., Liégeois, Ch., Dereu, N., Christiaens,
L., Luxen, A.: J. Mol. Struct. 67, 251 (1980).
16. Rinaldi, D.: Comp. Chem. 1, 109 (1976).
Rinaldi, D.: GEOMO program, QCPE No. 290.
17. Mayer, I., Révész, M.: Comp. Chem. 6, 153 (1982).
18. Császár, P., Pulay, P.: J. Mol. Struct. 114, 31 (1984).
19. Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F., Boggs, J. E.: J. Amer.
Chem. Soc. 101, 2550 (1979).
20. Mayer, I., Surján, P. R.: Acta Chim. Hung. 117, 85 (1984).
Mayer, I., Révész, M., Hargittai, I.: Acta Chim. Hung. 114,
159 (1983).
21. Somogyi, Á., Komáromi, I., Dinya, Z.: nem közölt eredmények.

SZUBSZTITUÁLT BENZOLOK ELEKTRONSZERKEZETÉNEK SZÁMÍTÁSA
HAM/3 SZEMIPIRIKUS KVANTUMKÉMIAI MÓDSZERREL

KOMÁROMI ISTVÁN, DINYA ZOLTÁN

(MTA Antibiotikum Kémiai Tanszéki Kutatócsoport, Debrecen)

SOMOGYI ÁRPÁD

(KLTE Szerves Kémiai Tanszék, Debrecen)

A molekulák elektronszerkezetére nézve nagyon sok hasznos információ nyerhető az ultraibolya fotoelektron spektroszkópiái (UPS) mérésekből és a megfelelő kvantumkémiai adatok összehasonlításából. Ismeretes viszont, hogy az ultraibolya fotoelektron spektroszkópiával nyerhető vertikális ionizációs potenciálok (ionizációs energiák) pontos kvantumkémiai számítása sok nehézséget vet fel. Ezek — többek között — abból származnak, hogy a számítások általában egydetermináns közelítéssel, a Koopmans-elv [1] alapján történnek és történnek, amely elv a reorganizáció (relaxáció) és az elektronkorreláció hatását nem veszi figyelembe. Szerencsére ezek a hatások általában kompenzálják egymást, de ez nem törvényszerű.

1977-ben Åsbrink és munkatársai közöltek egy új szemiempirikus módszert, a HAM/3-at [2], mely ezeket a hatásokat legalábbis részben figyelembe veszi az χ_α módszernél alkalmazotthoz [3] némileg hasonló módon, de lényeges egyszerűsítésekkel. A módszer felépítéséből következően az ionizációs potenciálok számolásán kívül számos más — elsősorban gerjesztett állapotokra vonatkozó — olyan problémára is eredményesen alkalmazható, mely a konvencionális HFR módszereken belül igen körülményesen volna kezelhető [4].

Megjelenése óta a HAM/3-at nagyon sok molekulára kipróbálták és a kapott eredmények rendkívül biztatóak. Mindmáig kevés adat áll azonban rendelkezésre szubsztituált benzolok vertikális ionizációs potenciáljainak HAM/3 módszerrel történő számítására. Indokoltnak tűnik e vegyületcsaládra is szisztematikus HAM/3 számítások elvégzése, már csak azért is, mert a benzol esetében a módszer nem ad teljesen a tapasztalattal egyező sorrendet [5]. Ezért HAM/3 számításokat végeztünk monoszubsztituált benzolokra (C_6H_5X , $X = H, CH_3, C_2H, CN, OH, OCH_3, NH_2, NHCH_3, N(CH_3)_2, NO_2, COCH_3, F$) és 4-szubsztituált acetofenonokra ($CH_3CO-C_6H_4-Y$, $Y = H, CH_3, t-C_4H_9, CN, OCH_3, NH_2$,

1. táblázat

A benzol kísérleti és különböző módszerekkel számított vertikális ionizációs potenciáljai (eV)

MO	Kísérleti		Elméleti	
	[5]	HAM/3	CNDO/S	ab initio 4-31G [16]
1e _{1g}	9,3	9,70	9,91	9,03
3e _{2g}	11,4	12,33	12,42	13,22
1a _{2u}	12,1	12,11	14,39	13,54
3e _{1u}	13,8	14,55	15,68	15,89
1b _{2u}	14,7	14,15	16,52	16,71
2b _{1u}	15,4	15,72	17,88	17,32
3a _{1g}	16,9	16,29	23,20	19,25
2e _{2g}	19,2	18,58	25,59	
2a _{1u}	22,5	23,03	33,44	
2a _{1g}	25,9	26,64	43,70	

N(CH₃)₂, NO₂). A számolt ionizációs potenciálokat összevetettük irodalmi kísérleti értékekkel [6–16], megbízható irodalmi ab initio eredményekkel (ahol ilyenek rendelkezésre álltak), továbbá egyéb szemiempirikus (CNDO/S, MINDO/3) módszerekkel kapott adatokkal.

HAM/3 számításainkat Åsbrink és munkatársai programjával [17] végeztük. MINDO/3 és CNDO/2 eredményeinket a Rinaldi által írt [18], Mayer és Révész által módosított [19] GEOMO programrendszerrel nyertük. A CNDO/S számítások elvégzéséhez Baumann programját [20] használtuk. Számításainkban gőzfázisú elektrondiffrakciós, illetve mikrohullámú geometriai paramétereket használtunk, ahol ilyenek rendelkezésre álltak [21 és megfelelő hivatkozásai]. Egyébként standard geometriai paramétereket vettünk figyelembe [22].

Az acetofenon esetében a GEOMO programrendszerrel CNDO/2 és MINDO/3 szintű geometriai optimalást is végeztünk.

2. táblázat

Az anilin kísérleti és különböző módszerekkel számított vertikális ionizációs potenciáljai (eV)

MO* jelleg	Kísérleti				Elméleti		
	[8]	[6]	[16]	HAM/3	ab initio DZ [6]	ab initio 4-31G [16]	CNDO/S
e _{1gS}	8,02	8,05	8,00	8,28	7,76	7,95	9,29
e _{1gA}	9,12	9,23	9,21	9,37	8,79	9,10	9,97
n _N	10,78	10,84	10,80	10,57	11,70	11,91	13,23
e _{2gA}	11,88	11,82	11,39	12,07	12,95	13,23	12,23
a _{2u}	12,48	12,47	12,39	12,28	14,17	13,54	12,63
e _{2gS}				12,53	13,27	14,25	15,34
e _{1uA}				13,65	15,87	15,82	13,63
b _{2u}		14,17	14,04	14,29	15,88	16,21	15,35
e _{1uS}				14,42	15,89	16,15	15,97
b _{1u}		15,62	15,52	15,82	17,36	17,53	18,15
a _{1g}		16,84	16,77	15,90	18,92	19,14	22,06
NH ₂			16,9	16,52	18,26	18,57	19,91
e _{2gS}		18,9		18,32	21,84		24,90
e _{2g} ^A		19,2		18,70	22,48		26,44
e _{1uS}		22,1		22,41	26,81		30,79
e _{1uA}		23,0		22,82	27,51		33,64

*A benzol pályajelöléseit véve alapul.

A benzol molekulánál (Takahata HAM/3 számításaival [5] teljesen összhangban) az 1. táblázatban szereplő eredményeket kaptuk. A táblázatban feltüntettük Kimura és munkatársai [16] 4-31G bázisú ab initio eredményeit is, összehasonlítás céljából. Látható, hogy a benzolnál a HAM/3 két esetben cseréli meg az egyes pályákhoz tartozó ionizációs energiákat: a $3e_{2g}$ -t

az la_{2u} -val, valamint az lb_{2u} -t a $3e_{1u}$ -val. Ennek ellenére a kísérleti értékektől való eltérések nem számottevőek, mindenütt 1 eV-on belül maradnak. Ugyanakkor az *ab initio* és a CNDO/S módszer jó sorrendet, de rosszabb értékeket szolgáltat.

A kapott számítási eredmények közül — szemléltetésképpen — csak az anilinnel vonatkozókat elemezzük részletesebben, mert a többi molekula esetében ehhez hasonlóak voltak tapasztalataink. Az anilin kísérleti és számolt ionizációs potenciáljait a 2. táblázatban tüntettük fel. Látható, hogy az első nyolc vertikális ionizáció sorrendjére nézve tökéletes az egyezés az egyes elméleti módszerek között, a CNDO/S-t leszámítva. Figyelembe véve Debie és Rabalais [8] sávasszignációját, valamint Kimura és munkatársai [16] és Palmer és munkatársai [6] eredményeit, valószínű, hogy ez a tényleges ionizációs energiasorrend. Megjegyzendő, hogy a HAM/3 az e_{2gA} és a_{2u} sávok között a spektrumban észleltnél jóval kisebb felhasadást jósol. Ez azonban a HAM/3 módszerrel számított benzolspektrum alapján már nem meglepő. Az első eltérés a 2. táblázatban szereplő elméleti módszerek között (a CNDO/S-t figyelmen kívül hagyva) a b_{2u} és e_{1uS} pályákhoz rendelhető ionizációs energiák relatív sorrendjében van. Tekintve, hogy a HAM/3 a b_{2u} pálya ionizációs energiáját általában a ténylegesnél némileg kisebbnek mutatja, valószínű, hogy a 4-31G bázisú sávhozzárendelés [16] helytállóbb, mint a "double zeta" (DZ) bázisú *ab initio* [6], illetve HAM/3 módszerrel nyert eredmények alapján jósolt. A következő eltérés a 16,8 eV körüli ionizációs energiák sorrendjében mutatkozik. Ebben az esetben (láthatóan) egyébként a kísérleti adatok sem teljesen egyértelműek. A két *ab initio* módszer a HAM/3-mal ellentétes sorrendet jósol, így elképzelhető, hogy a HAM/3 módszer téveszt sávrendet. Mindkét eltérés a számolt és a mért értékek rendszerében olyan helyen jelentkezik, amikor az észlelt spektrumban nem különíthetők el az ionizációs energiák, tehát tulajdonképpen az egyes módszerek egymáshoz viszonyított sorrendjét adjuk meg. A többi pálya ionizációs energiájának sorrendjét tekintve nagyon jó az egyezés a HAM/3, valamint az *ab initio* módszerek között, de a HAM/3 sokkal jobb numerikus értékeket szolgáltat.

Az ismertetett példa is mutatja, hogy monoszubsztituált benzoloknál a HAM/3 teljesítőképességében (a pályasorrendet is tekintve) nem marad el a közepes bázisú *ab initio* módszerektől. Az egyébként ritka helyzetelen asszignációk a hibák szisztematikus voltából következően általában előre becsülhetők. A szubsztituenshatás szempontjából talán leginkább tanulmányozott e_{1gS} és e_{1gA} pályáknál a számított és mért ionizációs potenciálok között az (1)-

(6) egyenletekkel kifejezett összefüggéseket találtuk. Feltüntettük a [16] hivatkozásból vett 4-31G ab initio értékeket is összehasonlítás céljából.

$$e_{1gS}: \text{HAM/3: I.P. (kis.)} = 1,03 \cdot \text{I.P. (szám.)} - 0,57 \quad (1)$$

$$(r = 0,99; n = 12)$$

$$\text{CNDO/S: I.P. (kis.)} = 1,43 \cdot \text{I.P. (szám.)} - 5,09 \quad (2)$$

$$(r = 0,96; n = 9)$$

$$4-31G: \text{I.P. (kis.)} = 0,99 \cdot \text{I.P. (szám.)} + 0,13 \quad (3)$$

$$(r = 0,97; n = 6)$$

$$e_{1gA}: \text{HAM/3: I.P. (kis.)} = 0,92 \cdot \text{I.P. (szám.)} + 0,58 \quad (4)$$

$$(r = 0,89; n = 12)$$

$$\text{CNDO/A: I.P. (kis.)} = 1,12 \cdot \text{I.P. (szám.)} - 1,91 \quad (5)$$

$$(r = 0,81; n = 9)$$

$$4-31G: \text{I.P. (kis.)} = 1,00 \cdot \text{I.P. (szám.)} + 0,18 \quad (6)$$

$$(r = 0,93; n = 6)$$

Lényegében a monoszubsztituált benzoloknál tapasztaltakhoz hasonló eredményeket kaptunk 4-szubsztituált acetofenonokra, bár ezeknél a molekuláknál csak a spektrum kis ionizációs potenciálú tartománya van kielégítően értelmezve [13–15]. A három legrészletesebben elemzett ionizációs energia elméleti és kísérleti értékeinek változását a szubsztituensek függvényében az 1. ábrán tüntettük fel. Látható, hogy a HAM/3 módszer nagyon jól képes követni a kísérleti értékekben az egyes szubsztituensek cseréjekor bekövetkező változásokat. Ezt a (7)–(15) egyenletekkel megadott korrelációk is bizonyítják:

$$n_0: \text{HAM/3: I.P. (kis.)} = 1,26 \cdot \text{I.P. (szám.)} - 2,34 \quad (7)$$

$$(r = 0,97; n = 8)$$

$$\text{CNDO/S: I.P. (kis.)} = 1,19 \cdot \text{I.P. (szám.)} - 4,00 \quad (8)$$

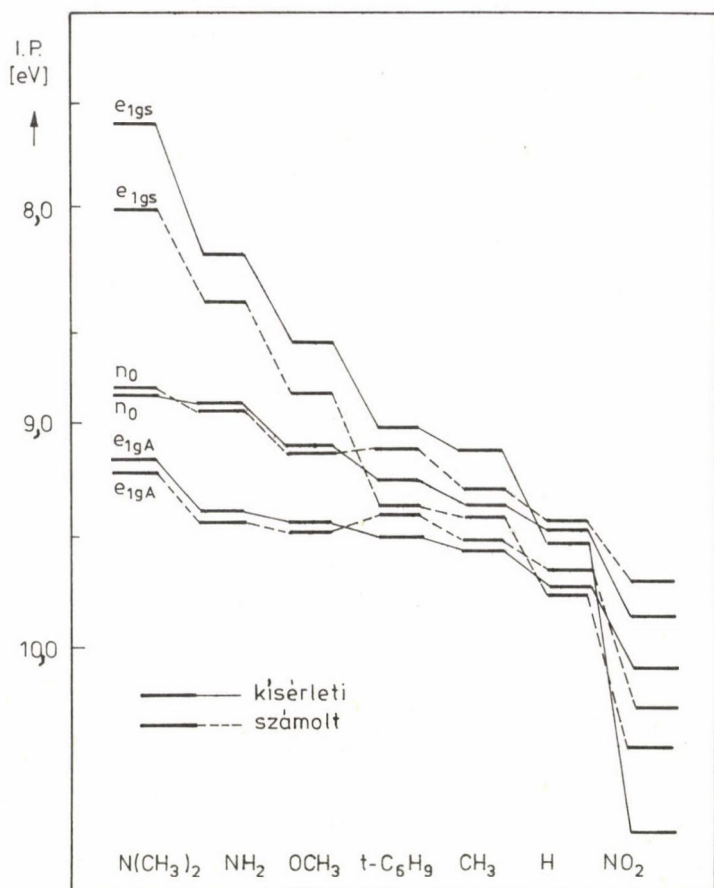
$$(r = 0,80; n = 7)$$

$$\text{MINDO/3: I.P. (kis.)} = 1,05 \cdot \text{I.P. (szám.)} - 0,53 \quad (9)$$

$$(r = 0,87; n = 4)$$

$$e_{1gS}: \text{HAM/3: I.P. (kis.):} = 1,27 \cdot \text{I.P. (szám.)} - 2,67 \quad (10)$$

$$(r = 0,99; n = 7)$$



1. ábra. 4-szubsztituált acetofenonok e_{1gs} , e_{1gA} és $n_0(\text{COCH}_3)$ pályáinak HAM/3 módszerrel számolt és kísérleti ionizációs energiái különböző szubsztituenseknél

$$\text{CNDO/S: I.P. (kis.)} = 1,82 \cdot \text{I.P. (szám.)} - 8,96 \quad (11)$$

$$(r = 0,96; n = 7)$$

$$\text{MINDO/3: I.P. (kis.)} = 1,30 \cdot \text{I.P. (szám.)} - 2,67 \quad (12)$$

$$(r = 0,99; n = 4)$$

$$e_{1gA}: \text{HAM/3: I.P. (kis.)} = 0,80 \cdot \text{I.P. (szám.)} + 1,89 \quad (13)$$

$$(r = 0,95; n = 7)$$

$$\text{CNDO/S: I.P. (kis.)} = 1,00 \cdot \text{I.P. (szám.)} - 0,64 \quad (14)$$

$$(\text{r} = 0,83; \text{n} = 7)$$

$$\text{MINDO/3: I.P. (kis.)} = 0,76 \cdot \text{I.P. (szám.)} + 2,38 \quad (15)$$

$$= \text{r} = 0,91; \text{n} = 4)$$

Érdekes a H, CH₃ és t-C₄H₉ szubsztituenseknél az 1. ábrán megfigyelhető rossz HAM/3 ionizációs energiasorrend. Ez a h mint "szubsztituens" esetében valószínűleg a geometriai paraméterekkel magyarázható. Elvégezve ugyanis az acetofenon CNDO/2 és MINDO/3 szintű teljes geometriai optimálását, a kapott geometriai paramétereknél számolt HAM/3 ionizációs energiák már a kísérletileg elfogadott sorrendet mutatják. Ezek alapján elképzelhető, hogy a másik két szubsztituensnél a rossz sorrend a számolt HAM/3 ionizációs energiákban (legalábbis részben) a geometriai paraméterek "standard" értékeinek köszönhető.

Összefoglalásképpen megállapíthatjuk, hogy a HAM/3 módszerrel nagyon jó értékek nyerhetők szubsztituált benzolok ionizációs potenciáljaira. A számolt értékek jól tükrözik a kísérleti spektrumban megállapított sáveltolódásokat. Az észlelt hibák szisztematikusak és a számolt benzolspektrum alapján nagy valószínűséggel előre becsülhetők. A kapott ionizációs energiák (sorrendet tekintve) hasonlóan jók a közepes bázisú ab initio módszerekkel nyerhetőkhöz, ugyanakkor az energiák számértékét tekintve a HAM/3 módszer jobb. Láthatóan jobb eredményeket kaphatunk a HAM/3-mal, mint a CNDO/S vagy MINDO/3 módszerekkel. Kiemelendő ugyanakkor a HAM/3 módszer viszonylag kis gépidőigénye, amely (főleg közepes nagyságú molekulák esetén) nagy előnye az ab initio módszerekkel szemben.

ÖSSZEFOGLALÁS

HAM/3, CNDO/S és MINDO/3 szemiempirikus kvantumkémiai számításokat végeztünk monoszubsztituált benzolokra és 4-szubsztituált acetofenonokra. Korábbi irodalmi sávhozzárendelések adatait felhasználva felmértük a HAM/3 módszer teljesítőképességét (összehasonlítva CNDO/2, MINDO/3 és irodalmi ab initio eredményekkel) az ultrabolya fotoelektron spektroszkópiai mérésekkel meghatározható vertikális ionizációs potenciálok számítására.

SUMMARY

HAM/3, CNDO/S and MINDO/3 semiempirical quantumchemical calculations have been performed for monosubstituted benzenes and 4-substituted acetophenones. Using assignments published earlier in the literature we have investigated the reliability of HAM/3 (compared with the CNDO/S, MINDO/3 and published ab initio results) for calculation of vertical ionization potentials from the ultraviolet photoelectron spectroscopic data.

IRODALOM

1. Koopmans, T.: *Physica* 1, 104 (1934).
2. Åsbrink, L., Fridh, C., Lindholm, E.: *Chem. Phys. Lett.* 52, 63, 69, 72 (1977).
3. Slater, J. C.: *Adv. Quant. Chem.* 6, 1 (1972).
4. Chong, D. P.: *Comm. J. Mol. Sci. (Wuhan, China)* 2, 55 (1982).
5. Takahata, Y.: *J. Mol. Struct.* 108, 269 (1984).
6. Palmer, M. H., Moyes, W., Spiers, M., Ridyard, J. N. A.: *J. Mol. Struct.* 53, 235 (1979).
7. Klasinc, L., Kovac, B., Güsten, H.: *Pure Appl. Chem.* 55, 289 (1983).
8. Debies, T. P., Rabalais, J. W.: *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 1, 335 (1972/73).
9. Maier, J. P., Turner, D. W.: *J. Chem. Soc. Faraday II.* 69, 521 (1973).
10. Rabalais, J. W.: *J. Chem. Phys.* 57, 960 (1972).
11. Griebel, R., Hohlneicher, G., Dörr, F.: *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 4, 185 (1974).
12. Palmer, M. H., Moyes, W., Spiers, M.: *J. Mol. Struct.* 62, 165 (1980).
13. Pfister-Guillouzo, G., Geribaldi, S., Gal, S.-F.: *Can. J. Chem.* 60, 1163 (1982).
14. McAlduff, E. J.: *Can. J. Chem.* 58, 622 (1980).
15. Egdell, R., Green, J. C., Rad, C. N. R.: *Chem. Phys. Lett.* 33, 600 (1975).
16. Kimura, K., Katsumata, S., Achiba, Y., Yamazaki, T., Iwata, S.: *Handbook of He(I) Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*. Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1981.
17. Åsbrink, L., Fridh, C., Lindholm, E.: Program HAM/3, QCPE 393.
18. Rinaldi, D.: GEOMO Program System, QCPE 290.
19. Mayer, I., Révész, M.: *Comput. Chem.* 6, 153 (1982).

20. Baumann, H.: Program CNDUV/99, QCPE 333.
21. Von Nagy-Felsobuki, E., Topsom, R. D.: J. Mol. Struct. 88, 255 (1982).
22. Oie, T., Maggiora, G. M., Christoffersen, R. E.: Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp. 8, 1 (1981).

GEOMETRIA, KONJUGÁCIÓ ÉS ELEKTRONGERJESZTÉSEK KÖZTI ÖSSZEFÜGGÉSEK
POLIACETILÉNBEN

SURJÁN PÉTER

(CHINOIN Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára, Budapest)

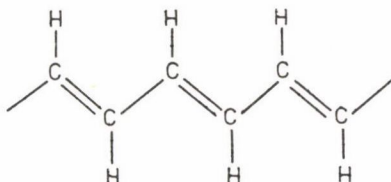
Az ab initio kvantumkémiai módszerek elterjedésével az elmúlt években egyre pontosabb számítások elvégzésére nyílt lehetőség, elsősorban kis molekulákra. A közepes méretű (néhány tucat atomot tartalmazó) molekulák tárgyalására az önkonzisztens félempirikus módszerek szolgálnak (CNDO, INDO, MINDO, MNDO stb.). Gyakori azonban, hogy a vizsgálni kívánt anyag nem bontható fel kis vagy közepes méretű molekulákra. Az igényes ab initio vagy félempirikus módszerek ilyen esetben is alkalmazhatók, ha a rendszer periodikus: a Born — Kármán-féle ciklikus határfeltétel kihasználásával a problémát lényegében egy kisebb méretű elemi cella tárgyalására vezetjük vissza.

A reális anyag szerkezete azonban, sajnos, szinte sohasem tökéletesen periodikus, így a ciklikus határfeltétel számos jelenség leírására nem alkalmazható. Ez különösen igaz a polimerek esetében. Ilyen esetben nincs más út, mint a tárgyalást a nagy, de véges rendszerre explicite kiterjeszteni. Ehhez a modern kvantumkémiai módszerek úgyszólván semmi segítséget sem nyújtanak. A megoldást a szilárdtestfizikából származtathatjuk. Olyan specifikus, de egyszerű modellek kidolgozására van szükség, amelyek a kérdéses anyag szerkezetét — vagy legalábbis bizonyos sajátosságait — kvalitatíve leírják, anélkül, hogy általánosságra (ti. más rendszerekre való alkalmazhatóságra) törekednének. Másképp szólva, míg a modern kvantumkémia a különféle molekulák szerkezetét azonos alakú Hamilton operátorral kívánja leírni, a kiterjedt, de nem periodikus (véges) rendszerek tárgyalását csak olyan Hamilton operátorral kísérelhetjük meg, amely csak a kérdéses jelenség szempontjából releváns kölcsönhatásokat tartalmazza.

Dolgozatunkban a szintetikus poliacetilén, $(CH)_x$, filmek bizonyos sajátosságait kvalitatíve tükröző modell Hamilton operátor kiválasztásával és alkalmazásával foglalkozunk.

A poliacetilén

Az acetilén ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) molekulából az egyik CC kötés felszakításával előálló polimert szokás poliacetilénnek nevezni. Használatos a $(\text{CH})_x$ jelölés is. A véges láncokat pontosabb elnevezéssel poliéneknek hívják. A poliacetilén alapvetően sík geometriájú polimer, amelyben a szénatomok között "kettős" és "egyes" kötések váltakoznak:



I

A szénatomok sp^2 hibridállapotban vannak. A poliacetilén számos konformációban létezhet; az I szerkezet a mindenütt transz konformációt mutatja.

A konjugáció folytán persze a $\text{C}=\text{C}$ kötések nem igazi kettős kötések, a $\text{C}-\text{C}$ -k pedig nem igazi egyes kötések.

Erről az anyagról a legegyszerűbb képet a π -elektronok kizárólagos figyelembevételével kaphatjuk. Minden szénatom egy $2p_z$ atompályával és egy π -elektronnal járul hozzá az elektronszerkezethez. A szomszédos szénatomok közötti effektív kölcsönhatást a β -val jelölt ún. rezonanciaintegrál írja le; minden egyéb kölcsönhatást elhanyagolunk. A β integrálok a rövidebb $\text{C}=\text{C}$ kettős kötésekre némileg nagyobb negatív értékek, mint a hosszabb $\text{C}-\text{C}$ egyes kötésekre.

Ebben a közelítésben a poliacetilén szerkezetéről a következő képet alkothatjuk. Nullának választva a szénatomok $2p_z$ pályáinak energiáját, a negatív energiájú, sűrűn egymás mellett elhelyezkedő (a végtelen lánc esetén sávot formáló) kétszer betöltött pályák, valamint az üres, pozitív energiájú pályák között számottevő gap van (a végtelen lánc esetében mintegy 1,4 eV). Ez a kép a félvezető anyagokra tipikusan jellemző. A betöltött sávot vegyértéksávnak, az üres sávot vezetési sávnak is hívják. Érdemes megjegyezni, hogy a poliacetilén vezetőképessége szennyezés segítségével több nagyságrenddel növelhető.

Véges poliének esetében a gerjesztési energia jellegzetes módon függ a lánchossztól: az etiléntől a végtelen lánc felé haladva monoton csökken. Ez

a jelenség régóta ismert, és az egyszerű "elektron a dobozban" modellel kvalitatíve könnyen megmagyarázható.

A probléma felvetése

A gerjesztési energia és a lánchossz közti fent említett összefüggés lehetővé teszi egy ismeretlen mintában a lánchossz (pontosabban a lánchossz eloszlás) becslését: az elektrongerjesztési spektrumokból a lánchosszára következtethetünk. A poliacetilén filmek spektruma alapján becsült lánchosszak érdekes módon nem egyeznek meg a molekulasúly mérésekből adódó lánchosszal: az utóbbiak mindig jóval hosszabbnak adódnak. Ennek alapján úgy tűnik, hogy a poliacetilén film meglehetősen hosszú polién molekulákból áll ugyan, de az effektív konjugációs hossz, amely az elektrongerjesztési spektrumot befolyásolja, lényegesen rövidebb, mint a lánchossz. Kézenfekvő, hogy a konjugációs hossz lerövidülését a lánchibák okozzák. Az alábbiakban a lehetséges lánchibák egy részének ismertetése után bemutatjuk azokat a számításainkat, amelyek ezen lánchibáknak az elektrongerjesztési spektrumra gyakorolt hatását követik nyomon.

Lehetséges lánchibák

A $(CH)_x$ láncba beépíthető számos hiba közül olyanokat kell kiválasztanunk, amelyek a konjugációt megakasztják. A legegyszerűbb ilyen hiba a lánchibák elcsavarodása. Ha egy C-C kötés körül a lánchibák egyik fele elcsavarodik, a megfelelő rezonancia-integrál csökken. Határesetben, a 90° -os elcsavarodás esetén, a megfelelő $2p_z$ pályák kölcsönhatása teljesen megszűnik: a konjugáció teljesen megszakad. Természetesen, ez nincs egészen így, ha a szigma elektronokat is figyelembe vesszük: az elcsavarodott $2p_z$ pályák kezdenek átfedni a szigma szimmetriájú vegyértékpályákkal. Erre a problémára később még visszatérünk.

Érdekesnek tűnik megvizsgálni a lánchibák épülő lokális szennyezések (pl. heteroatomok) hatását, a kötésrend-alternálási defektusokat (ld. II szerkezet), a lánchibák elágazásait, keresztkötéseket, az oldalcsoportok hatását, cisz-transz izomeriát, a beépülő sp^3 hibridállapotú szénatomokat stb.



II

A matematikai modell

A tárgyalás alapjául a jól ismert Hückel-modell szolgál. Ez a módszer azonban eredeti formájában nem alkalmas a $(CH)_x$ lánc geometriájának, ill. az előző pontban felsorolt lánchibák tárgyalására. Ezért a modellt a következőképpen fejlesztettük tovább:

(1) A rezonancia-integrálok és a kötэшosszak közti kvantitatív összefüggés megteremtése érdekében a β integrálokat a kötэшosszak exponenciális függvényével írjuk le:

$$\beta^0(r) = A \exp \{-r/a\}. \quad (1)$$

(2) A szigma elektronokat Longuet-Higgins és Salem [1] nyomán empirikus módon vesszük figyelembe, egy $f(r)$ potenciál bevezetésével:

$$f(r) = c \cdot \beta^0(r) [r - d]. \quad (2)$$

Az (1–2) képletekben szereplő A , a , c és d mennyiségek empirikus állandók. Ezt a modellt a közelmúltban sikerrel alkalmaztuk a poliacetilén kötэшrend-alternálási defektusainak ("szolitonok") tárgyalására [2, 3].

(3) A lánc egyes kötэsei körüli elcsavarodását a

$$\beta(r) = \beta^0(r) \cdot \cos \varphi \quad (3)$$

összefüggéssel modelleztük.

(4) A szennyezést a Hückel mátrix diagonális elemeinek (" α paraméterek") alkalmas választásával modelleztük.

Ezek alapján modellünk Hamilton operátora a következő alakban írható:

$$\hat{H} = \sum_{\mu} \alpha_{\mu} \sum_{\sigma} a_{\mu\sigma}^+ a_{\mu\sigma} + \sum_i \beta_i^0(r_i) \cos \varphi_i \sum_{\sigma} [a_{i,\sigma}^+ a_{i+1,\sigma} + \text{h.c.}] + \sum_i f_i(r_i). \quad (4)$$

Itt az első tag írja le a diagonális szennyezést, a második összeg a pi-elektron első szomszéd kölcsönhatást tartalmazza, a harmadik összeg pedig a szigma-elektronok által létrehozott kötэш-potenciált írja le. A μ index a szénatomokon, az i index a CC kötэseken, σ pedig a spineken fut végig. Az $a_{i,\sigma}^+$, $a_{i,\sigma}$ keltő- és eltüntetőoperátorok a pi-elektron rendszer fermionoperáto-

rai, "h.c." hermitikus konjugálást jelöl. A β_i^0 és f_i függvényeket az (1–2) képletek definiálják.

A fenti effektív egyelektron modell Hamilton operátorral az elektronszerkezetnek a kötéshosszaktól és a torziós szögektől való függése írható le, sp^2 hibrid-állapotú szénatomok esetében. Az sp^3 típusú szennyeződések hatását csak összevegértékelektron módszerrel lehet figyelembe venni. A C-C kötések körüli forgás során fellépő szigma-pi kölcsönhatás szerepére az alábbiakban még visszatérünk.

Mivel a szigma váz hatását figyelembe vevő $f_i(r_i)$ függvények a β_i^0 integrálokon keresztül függenek a pi-elektron szerkezettől, a (4) Hamilton operátorhoz tartozó optimális geometria meghatározásához iterációs módszert kell alkalmazni: 1. adott kezdeti geometria mellett diagonalizáljuk a Hamilton operátor pi-elektron részét; 2. kiszámítjuk a $\partial E/\partial r_i$ deriváltakat, melyek a magokra ható erőkkel arányosak (E a pi-elektron energia); 3. az erők arányában léptetjük a geometriát; 4. az új geometria mellett új $\beta_i^0(r_i)$ -ket számolunk, és újra diagonalizáljuk a Hamilton operátor pi-elektron részét. Ezt az eljárást addig folytatjuk, amíg a $\partial E/\partial r_i$ deriváltak előírtan kicsik lesznek, tehát a magokra nem hat már erő.

Az (1–4) egyenletekkel definiált félempirikus Hamilton operátort a következőképpen parametrizáltuk. A szabályosan alternáló, végtelen lánc első gerjesztési energiájára optimális kötéshosszak mellett 1,4 eV-ot követeltünk meg. Ugyanezen geometria mellett a butadién molekula kísérleti gerjesztési energiáját is beállítottuk (5,7 eV). Ez a két feltétel már egyértelműen meghatározza a β^0 integrálokat:

$$\beta_{<}^0(r_{>}) = -2,65 \text{ eV}, \quad (5)$$

$$\beta_{>}^0(r_{<}) = -3,35 \text{ eV}, \quad (6)$$

ahol

$$r_{>} = 1,4343 \text{ \AA}, \quad (7)$$

$$r_{<} = 1,3773 \text{ \AA}$$

a végtelen, szabályosan alternáló lánc egyensúlyi geometriája.* Az (5–8) összefüggések az (1)-ben szereplő \underline{A} és \underline{a} paramétereket egyértelműen rögzítik.

*Az \AA és az eV hagyományos egységek használatát a tudományág szakirodalmá indokolja. SI egységekben: $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$ és $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Az $f_i(r_i)$ függvényben szereplő c és d állandók úgy vannak meghatározva [1], hogy az egyensúlyi geometria mellett az r_i kötéshosszak és a P_i kötésrendek (a sűrűségmátrix nemdiagonális elemei) között fennálljon a Coulson-féle lineáris összefüggés:

$$r_i = 1,5 - 0,15 P_i \text{ (Å)}. \quad (9)$$

A fent leírt módszer és parametrizáció közeli rokonságban van a szilárdtestfizikában ismert Su — Schrieffer — Heeger (SSH) modellel [4], amelyet a poliacetilén tanulmányozására dolgoztak ki. Az SSH és a mi modellünk között két lényeges eltérés van: az előbbi a rezonancia integrálokat az egyensúlyi geometria körül első rendig sorbafejti, azaz egy lineáris távolságfüggést tételez fel, valamint megsérti a (9) Coulson-összefüggést. Ez utóbbi tulajdonság különösen az átmeneti intenzitások számításakor lehet hátrányos.

A (4) Hamilton operátor segítségével gerjesztési energiákat és átmeneti intenzitásokat számoltunk. Mivel (4) nem tartalmazza az elektronkölcsönhatást, a gerjesztési energia a pályaenergiák különbségeként adódik:

$$\Delta E_{i \rightarrow j}^* = \epsilon_j^* - \epsilon_i. \quad (10)$$

Az átmeneti intenzitásokat a gradiens-formalizmusban számoltuk:

$$M_{i \rightarrow j}^* = \sqrt{2} \langle \psi_i | \hat{V} | \psi_j^* \rangle / \Delta E_{i \rightarrow j}^*, \quad (11)$$

ahol ψ_i az i -edik molekulapályát jelöli, a $\sqrt{2}$ faktor pedig a gerjesztett állapot szingulett spinadaptációjának következménye. A \hat{V} gradiens operátor molekulapályákon vett mátrixelemeit a

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (12)$$

LCAO-kifejtés révén (χ_{μ} a μ -edik szénatom $2p_z$ pályája) atompályák közti mátrixelemek számolására vezetjük vissza. Az utóbbiakat első-szomszéd közelítésben Slater-típusú pályákkal integráljuk ki. Ezt az eljárást a közelmúltban sikerrel alkalmaztuk a poliacetilén elektronspektrumának értelmezésére szennyezés- és geometriai deformációmentes esetben [5, 6].

Mint fentebb már említettük, a lánc C-C kötések körüli elfordulását egyszerűen a megfelelő β integrál $\cos \varphi$ -vel való beszorzásával modelleztük, ahol φ az elcsavarodás szöge. Ez azonban végletes egyszerűsítés, hiszen a lánc elcsavarodása révén a molekula többé nem sík, így a szimmetria alapján indokolt szigma-pi szeparáció voltaképpen nem tartható fenn. Más szavakkal, a szigma és a pi atompályák növekvő φ szög esetén egyre jobban átfednek. Mint-hogy azonban a szigma pályák energiája lényegesen nagyobb negatív érték, ez a szigma-pi "hiperkonjugációs" effektus a $\pi \rightarrow \pi^*$ típusú elektronátmenetekben várhatóan nem túl jelentős, legalábbis az első néhány átmenet esetében. Így az elcsavarodás legfontosabb hatása — legalábbis kvalitatíve — csakugyan a konjugáció gátlása, amit a $\cos \varphi$ szorzó híven kifejez.

Ennek az elgondolásnak a helyességéről próbaszámításokkal győződünk meg [7, 8]. Egy viszonylag rövid, 12 szénatomot tartalmazó láncnak, amely igé-nyesebb kvantumkémiai számítások számára is hozzáférhető, a félempirikus CNDO/S összvegyértékelektron SCF módszerrel [9] kiszámítottuk a gerjesztési energiáit és az átmenti intenzitásokat az első néhány elektronátmenet esetében, különböző φ torziós szögek mellett. A csavart a lánc közepén helyeztük el. Azt kaptuk, hogy a CNDO/S és a Hückel típusú módszerek által szolgáltatott eredmények nagyon hasonló módon függenek az elcsavarodás szögétől a $0^\circ \leq \varphi \leq 80^\circ$ szögtartományban. Ennek alapján a továbbiakban a fent leírt Hückel típusú módszert fogjuk alkalmazni, megteremtve a lehetőséget a 100 vagy még több szénatomot tartalmazó véges polién láncok tárgyalására.

A lánc elcsavarodásának hatása

Az elcsavarodás szerepének tisztázására kétféle számítást végeztünk:

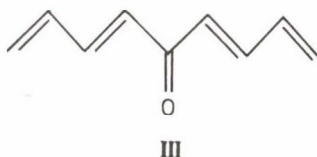
1. Különféle hosszúságú láncok esetében $[(CH)_n]$, $n \leq 40$ a (4) Hamilton operátor segítségével kiszámítottuk az első néhány átmenet energiáját és intenzitását, a lánc közepén egyetlen darab elcsavarodást feltételezve. A csavarodás φ szögét 0° és 80° között változtattuk. Azt tapasztaltuk, hogy az első átmenet gerjesztési energiája növekvő φ mellett nő, a második átmeneté pedig csökken. (A $\varphi = 90^\circ$ -os határesetben ez a két átmenet degenerálttá válik, ha a π - σ kölcsönhatástól eltekintünk.) Az átmeneti intenzitások — régebbi tapasztalatainkkal [5, 10] egybehangzóan — fordított viselkedést mutatnak. A gerjesztési energiák növekedése közepes hosszúságú láncok 30-40 szénatom esetén legfeljebb 25%-os, hosszabb láncokra még kisebb. Ez érthető,

mert egy nagyon hosszú lánc fele is elég hosszú ahhoz, hogy az első átmenet gerjesztési energiája közel essék a teljes láncéhoz (1,4 eV), ezért a középben elhelyezett csavar a konjugációs hossz felezése révén csak kevésbé befolyásolja a gerjesztési energiát. Az elcsavarodás hatása rövidebb láncok esetében természetesen jelentősebb.

2. Második típusú számításunkban egy 100 szénatomból álló láncon 10 darab 40^0 -os csavart osztottunk el, véletlenszerűen választott helyekre. (A véletlen számokat személyi számítógépen generáltuk.) Azt tapasztaltuk, hogy az első öt gerjesztési energia mintegy 10-20%-kal növekszik, az átmeneti momentumok pedig kb. ugyanilyen arányban csökkennek. Ez a számítás helyenként véletlenszerűen elcsavarodó reális poliacetilén lánc szerkezetébe enged bepillantást.

Egyéb lánchibák hatása

A fent említett, véletlenszerűen elosztott elcsavarodásokhoz hasonló számítást végeztünk a 100 atomos láncon véletlenszerűen elosztott karbonil oldalcsoport esetére is. A karbonil ($-C=O$) csoport a $(CH)_x$ láncon kötésrend-alternálási defektust hoz létre:



Mivel két egyes C-C kötés kerül egymás mellé a C=O oldalcsoport két oldalán, ez a defektus is gátolja a lánc menti konjugációt. A számítást elvégezve a gerjesztési energiák 10-40%-os növekedését figyeltük meg. Ez az effektus tehát az előző pontban tárgyalt 40^0 -os elcsavarodások hatásánál némileg erősebb.

Az sp^3 típusú hibahelyek hatása a [4] Hamilton operátorral nem követhető nyomon, hiszen itt a $\sigma-\pi$ szeparáció már nem tartható fenn. Néhány CNDO/S szintű modellszámítást elvégezve a gerjesztési energiák kismértékű növekedését figyeltük meg. Ezt a számítást természetesen, a korlátozott számítástechnikai lehetőségek folytán, csak rövid $((CH)_6 - (CH)_{10})$ láncokra tudtuk elvégezni. Eredményünk azonban így is relevánsnak tekinthető, hiszen hosz-

szabb láncok esetében a fenti diszkusszió fényében még kisebb effektus várható.

Tanulmányoztuk a szennyező atomok mint hibahelyek, valamint a lánc hajlításának hatását is. Ezek azonban nem hozhatók közvetlen kapcsolatba a konjugációs hossz lerövidülésével, így nem képezik a jelen beszámoló tárgyát.

Kuzmany-féle domének

A kísérleti adatok értelmezéséhez a gerjesztési energiák mintegy 90%-os növekedésére volna szükség. A fenti számítások azt mutatták, hogy az általunk figyelembe vett lánchibák legfeljebb 40%-ról adnak számot. Ez az érték természetesen növelhető volna a hibahelyek számának fokozásával, ez azonban egyéb kísérleti tényeknek ellentmond. A C=O csoportok átlagos koncentrációja például NMR mérések alapján biztosan nem több, mint 10% [11]. Legújabb számításaink szerint 60° -os elcsavarodásokból kb. 20%-ra volna szükség ahhoz, hogy a megfigyelt kb. 2,7 eV-os gap kijöjjön. Ez a 20%-os érték is irreálisan soknak tűnik, különösen, ha figyelembe vesszük, hogy a lánc 60° -os elcsavarodása igen jelentős energiavesztéssel jár. Kisebb elcsavarodásokból nyilvánvalóan sokkal többre van szükség ugyanakkora effektus eléréséhez.

A fenti tények azt sugallják, hogy a reális poliacetilén mintában olyan tartományok találhatóak, amelyek különösen gazdagok hibahelyekben, míg az anyag többi része defektusokban szegény [11]. A hibahelyekben gazdag tartományokat Kuzmany-doméneknek nevezzük. Ezekben a tartományokban a konjugációs hossz rendkívül csekély, így ők a felelősek a kísérleti spektrumban megfigyelhető nagyobb energiájú gerjesztésekért.

A Kuzmany-domének fogalmának bevezetése természetesen munkahipotézisnek tekintendő. Hogy ez a jelen pillanatban heurisztikus modell mennyire felel meg a valóságnak, az csak további kísérleti és elméleti munkával deríthető ki.

Köszönetnyilvánítás. A szerző rendkívül hálás Vibók Ágnesnek, a debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem fizikus hallgatójának, aki tudományos diákköri munkája során a számítások egy részét elvégezte. Köszönettel tartozom Hans Kuzmany-nak, a Bécsi Egyetem professzorának, aki a kísérleti munkát végezte és a problémák egy részét felvetette, valamint Kiyoi Iwahana-nak, Mayer Istvánnak, Ángyán Jánosnak és Náráry-Szabó Gábornak az értékes diszkusszióikért.

A numerikus számítások egy része az MTA Központi Kémiai Kutatóintézetének gépidőkeretére történt.

ÖSSZEFOGLALÁS

A dolgozatban a poliének gerjesztési energiáinak a lánchossztól, lánchi-
báktól, geometriai és szerkezeti defektusoktól való függését vizsgáljuk. Az
eredmények alátámasztják a lánchibákban különösen gazdag tartományok, az ún.
Kuzmány-domének létezését a valódi poliacetilén mintákban.

SUMMARY

The dependence of excitation energies of polyenes on the chain length,
chain defects, geometrical and structural defects is studied. The results
support the hypothesis on the existence of certain areas, the so called Kuz-
many-domains, where a large accumulation of the chain defects is expected.

IRODALOM

1. H. C. Longuet-Higgins, L. Salem: Proc. Roy. Soc, A251, 172 (1959).
2. M. Kertész, P. R. Surján: Solid State Commun. 39, 611 (1981).
3. M. Kertész, P. R. Surján, K. Holczer: Mol. Cryst. Liquid Cryst. 77, 341 (1981).
4. W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger: Phys. Rev. Lett. 42, 1698 (1979); Phys. Rev. B22, 2099 (1980); 28, 1138 (1983).
5. H. Kuzmány, P. R. Surján, M. Kertész: Solid. State Commun. 48, 243 (1983).
6. P. Knoll, H. Kuzmány, P. R. Surján, M. Kertész: J. Phys. Colloq. 44, C3-155 (1983).
7. P. R. Surján, Á. Vibók, H. Kuzmány, K. Iwahana: Proc. Internat. Winterschool for Polymers, Springer Series in Solid State Sciences, 63, 133 (1985).
8. P. R. Surján, H. Kuzmány: Phys. Rev. B 33, 2615 (1986).
9. R. L. Ellis, G. Kuehnlenz, H. H. Jaffé: Theor. Chim. Acta 26, 131 (1972).
10. H. Kuzmány: Pure and Applied Chemistry, 57, 235 (1985).
11. H. Kuzmány: személyes közlés.

ALKENIL- ÉS ALKINIL-SZILÁNOK KÖTÉSSZERKEZETE

NAGY JÓZSEF

(BME Szervetlen Kémia Tanszék, Budapest)

A szilícium-szerves vegyületek között igen érdekes problémát jelentett és jelent az etenil- és etinil-, valamint fenil-szilícium csoport kötésszerkezete.

Az utóbbi időben igen sokan foglalkoztak a $\text{SiH}_2\text{-SiH}_2$ és $\text{CH}_2\text{-SiH}_2$ létevel, ezen rendkívül bomlékony vegyületek izolálásával, illetve kötésszerkezetének vizsgálatával.

Ezzel a kérdéssel mi is foglalkoztunk. A számos anyagszerkezeti vizsgálati módszer (pl. E.D., Röntgen, UV, dipólusmomentum, IR, RAMAN, NMR...) közül kötésszerkezetre tapasztalatunk szerint legtöbb információt az UPS, PIES módszerek szolgáltatják. Ilyen saját építésű készülékkel a BME Szervetlen Kémia Tanszéke már rendelkezik.

A kapott analízis értékek kvantumkémiai számítási módszerekkel (CNDO/2, CNDO/S, LCVO-MO, ab initio stb.) jól asszignálhatók és kvantumkémiai elvek alapján a kötésszerkezetre modell illeszthető.

Az összvegyérték elektron módszerek közül LCVO-MO saját számítási módszerünket alkalmaztuk. Tapasztalatunk szerint ez a módszer, bár nem vetekszik a korrekt ab initio módszerek teljesítőképességével, de kötéseértelmező szemlélet szempontjából jobban használható, mint bármelyik összvegyérték, vagy HFR, HFR-CI módszer.

Meggyőzősül szolgáljon a következő standard molekulákra vonatkozó eredmények ismertetése.

A CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , H_2O , H_2S molekulákra Mayer István ab initio [1, 2] számítást végzett STO-3G, H 31G bázison, mi pedig a számítást LCVO-MO módszerrel végeztük.

Mindkét módszerrel számított Wiberg indexek az 1. táblázat szerint közel azonosak.

1. táblázat
Wiberg-indexek

Molekula	Kötés	STO-3G	4-31G	LCVO-MO	
CH ₄	C-H	0,99	0,96	0,97	
	H...H	-	-	0,01	
C ₂ H ₆	C-H	0,98	0,96	0,96	
	C-C	1,01	0,94	0,93	
	H...H	-	-	0,01	
C ₂ H ₄	C-H	0,98	0,96	0,95	
	C-C	2,01	1,96	1,97	
	H...H	-	-	0,005	
C ₂ H ₂	C-H	0,98	0,86	0,96	
	C-C	3,00	3,27	2,99	
	H...H	-	-	0,01	
H ₂ O	O-H	0,95	0,80	0,87	
	H...H	-	-	0,07	
H ₂ S	S-H	0,99	1,00*	0,97	0,97*
	H...H	0,0007	0,0001*	0,02	0,02*

*d-pályával.

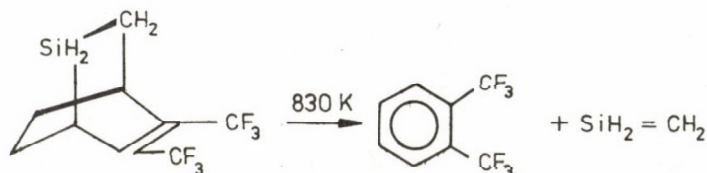
A szilíciumtartalmú telítetlen vegyületek körében igen érdekes kérdés, hogy a Si-Si és Si=C kötések miért instabilak és milyen körülmények között léteznek. Sokáig az volt a nézet, hogy a szilícium nem ad, sem a szilíciummal, sem a szénnel (p-p) π kötést. Ugyanakkor ismeretes, hogy a B, N, P, As, Sb, Bi, O, Se, Te jól definiált (p-p) π kötések tartalmazó vegyületeket képeznek a szénatommal. Többek között a felsorolt atomok mindegyike heteroaromás benzolszerű vegyületeket képez.

Régóta ismert típusok közé tartoznak a piridin, a pirrol, a foszfa-, arsa-, stiba-, bizmota-benzolok, továbbá a tiofén, a furán, a szelenofén, a

tellurofén, valamint a bora-benzol származékok. A periódusos rendszer szén-csoport elemei (IV/1; Si, Ge) viszont a szénen kívül nem adnak hasonló stabil vegyületeket.

A szilíciumatommal az-1980-as évektől kezdődően mátrix technika alkalmazásával, nagyméretű stabilizáló csoportokat tartalmazó (p-p) π kötésű vegyületeket sikerült létrehozni.

Így sikerült Bock és munkatársainak [3] a szila-etilénnek és a szila-benzolnak UPS spektrumát felvenni. West és Fink [4a], valamint Brook és munkatársa [4b] inert atmoszférában eltartható Si-Si, ill. Si=C (p-p) π kötésű vegyületek izolálásáról számoltak be. Részletesebben a szilaetén kötésszerkezetével foglalkoztunk. Bock [5] UPS készülékkel sorbakapcsolt bontó kemencében az alábbi termikus bontással előálló szilaetánt nagyvákuum térbe vezette és meghatározta az IP értékeket.



a)

A 2. táblázat szerint csak a legkorrektebb számítási módszer, a PNO-CEPA adott helyes asszignációt és jó korrelációt a Koopmans szabály szerint. A nagy bázisú ab initio módszer a 2B_2 , 2A_1 sorrendet felcserélte, ugyancsak hasonló eltérés mutatkozott a CNDO/S, ill. a CNDO/Clark módszernél. A PNO-CEPA-val azonos asszignációt csak az LCVO-MO módszer adott, mind sp, mind spd közelítésben. A korrelációs tényező (r^2) szerint legjobb egyezést a PNO-CEPA, ill. ab initio adta. A CNDO/S és az LCVO-MO azonos mértékű korrelációt adott, míg a CNDO/Clark módszer a legnagyobb eltérést mutatta.

Ezek után összehasonlítottuk a számított töltés populációs és Wiberg-index értékeket, amelyeket a következő, 3. táblázatban foglaltunk össze.

Mindegyik módszer szerint a szénatomon levő hidrogénatom pozitív, a szénatom pedig negatív parciális töltésű, valamint a Si-H, ill. C-H kötések egy-szeresek a Si=C kötés pedig kétszeres, azaz (p-p) π kötést is tartalmaz a molekula.

2. táblázat

SiH₂=CH₂ mért ionizációs és számított pályae energiái (R_{Si=C} = 169 pm)

	I.P. (ev)	CNDO/S	CNDO/Clark	Ab initio [5]	PNO-CEPA [5]	LCVO-MO sp	LCVO-MO spd
² B ₁	8,95±0,1	-9,14	-11,40	-7,40	-8,59	-10,89	-11,15
² B ₂	12,50±0,1	-16,14	-13,55	-12,60	-12,50	-15,13	-15,46
² A ₁	12,90±0,1	-15,48	-12,37	-12,30	-12,70	-15,54	-15,64
² B ₂	14,10±0,1	-21,4	-18,66	-14,70	-14,20	-20,42	-20,46
² A ₁	16,50±0,2	-23,00	-21,29	-18,00	-16,90	-22,46	-22,50
² A ₁	20,40±0,3	-36,24	-31,18	-23,00	-21,10	-26,35	-26,60
r ²		0,9669	0,9122	0,9965	0,9995	0,9510	0,9566

Az LCVO-MO számítás szerint a szilícium 3d pályája (spd-közelítés) a szilíciumatomra elektront "szív", amely a szilíciumatom elektronakceptor effektusával függ össze.

3. táblázat

Töltés (q), ill. Wiberg (W)-index értékek

	q _H (Si)	q _H (C)	q(Si)	q(C)	W _{Si-H}	W _{C-H}	W _{Si=C}
Ab initio	1,1	0,95	3,5	4,5	-	-	-
CNDO/S (sp)	1,05	0,97	3,75	4,2	0,99	0,98	1,98
CNDO/S (spd)	1,05	0,97	3,74	4,23	0,99	0,97	2,00
CNDO/Clark (sp)	1,02	0,94	3,95	4,14	0,96	0,97	1,99
LCVO-MO (sp)	1,00	0,89	4,04	4,18	0,97	0,92	1,92
LCVO-MO (spd)	0,99	0,87	4,19	4,08	0,98	0,87	2,07

4. táblázat

	$R_{M=M}$ (pm)	I.P.	ϵ_p	q_H	q_M	w_{H-H}	$w_{M=M}$
$CH_2=CH_2$	134	10,5	-11,93	0,93	4,14	0,95	1,97
$SiH_2=CH_2$	169	8,95	-10,89	ld. 3. táblázat			
$SiH_2=SiH_2$	214	-	-10,85	0,97	4,05	0,96	1,98

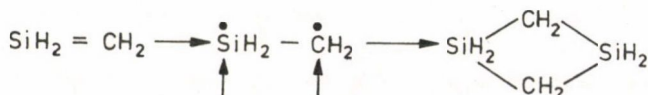
A fenti vizsgálatok alapján az UPS eredmények kísérleti eredményeire támaszkodva megállapítható, hogy a $H_2Si=CH_2$ vegyületben $(p-p)\pi$ kötés lép fel, úgy, mint az analóg etilénben, azzal a különbséggel, hogy a $Si=C$ kötés kevésbé stabil, mint a $C=C$ kötés, mert a $C=C$ kötéshossz ($R_{C=C} = 134$ pm) rövidebb, míg a $Si=C$ kötés ($R_{Si=C} = 169$ pm) hosszabb, ami az etilénhez viszonyítva az elektron-energiát növeli.

Ugyanakkor a magtaszítási energia, számítások szerint 1,85-ször nagyobb $SiH_2=CH_2$ -nél, mint az etilénénél, ami azt jelenti, hogy a szilíciumszármazék jóval instabilabb, mint az etilén. Ezért könnyen (kis energia aktiválással) triplett állapotú biradikálist képez, ami azonnal diszila-ciklobutánná dimerizál.

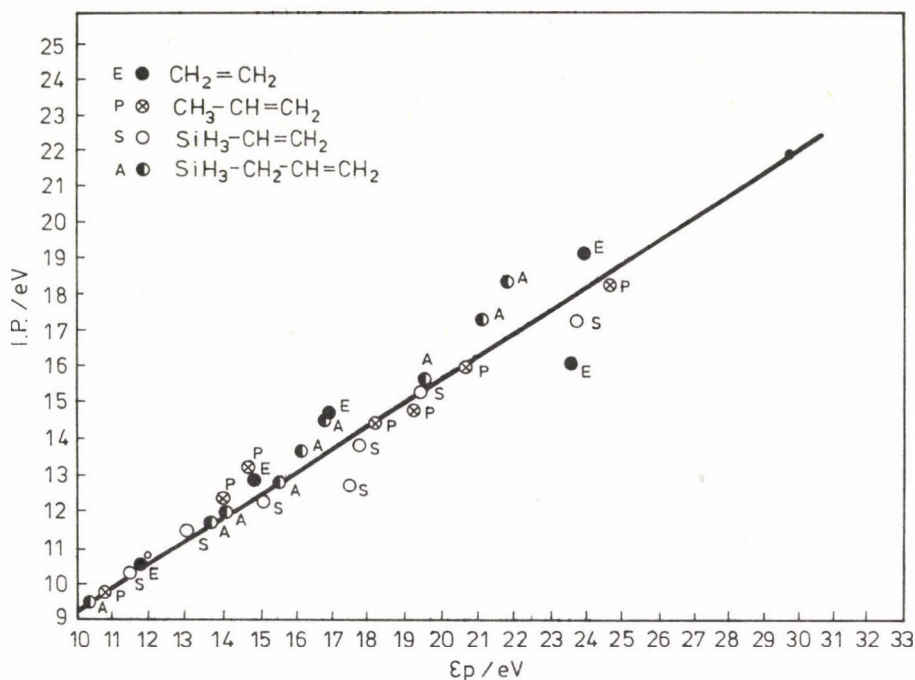
A teljesség kedvéért számításokat végeztünk a $SiH_2=SiH_2$ vegyületre is. A kötéstávolságot, valamint 2B_1 , ill. 1B_1 szinthez tartozó mért I.P. és számított pályae energiát és egyéb kvantumkémiai mennyiségeket a 4. táblázatban tüntettük fel a $CH_2=CH_2$, $SiH_2=CH_2$, ill. $SiH_2=SiH_2$ esetében.

Megállapítható, hogy a számítások szerint, a $C=C$, $Si=Si$ és $Si=C$ kötések kettőskötés természetűek, $(p-p)\pi$ kötésjelleggel létező kötések. A kötés stabilitása a kötéshosszal, valamint a szilíciumszármazékoknál fellépő nagyobb magtaszítás miatt is nagymértékben csökken.

Ezért csak a $CH_2=CH_2$ -ben levő $(p-p)\pi$ kötés stabil, mert a triplett biradikális és a szingulett alapállapot között nagy az energiakülönbség.



b)

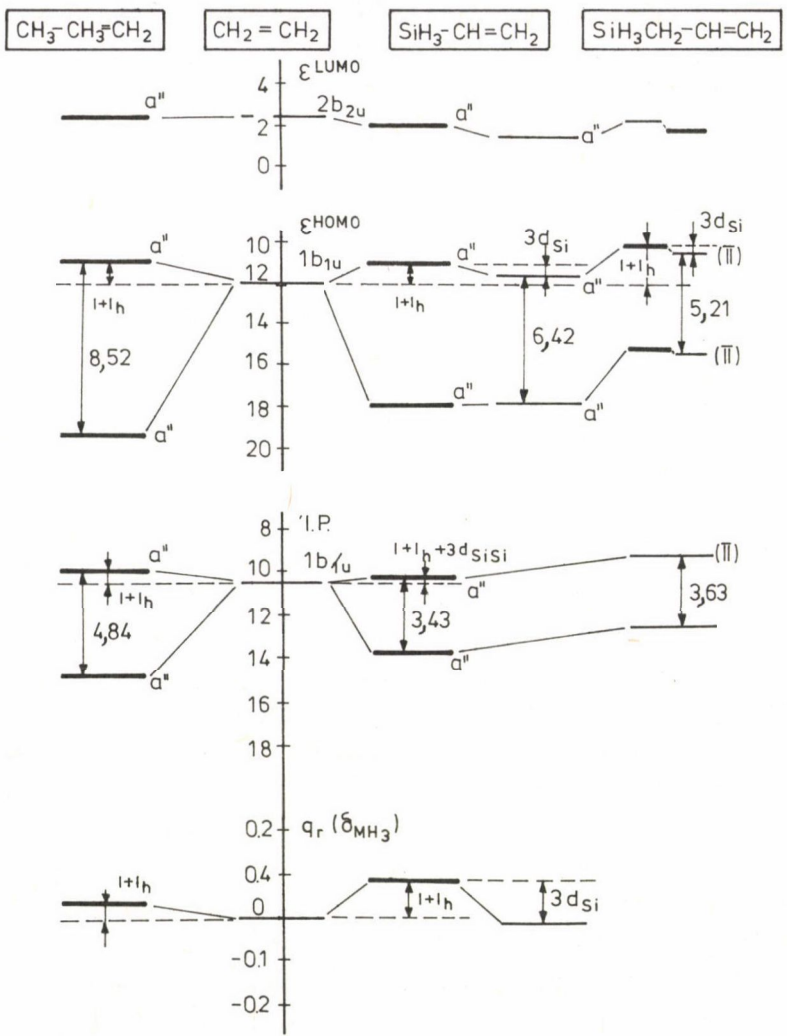


1. ábra. A számított pályae energiák (ϵ_p) és a mért ionizációs potenciálok (I.P.) közötti korreláció

Ugyancsak régóta vizsgált kérdés az etenil-, ill. etinil-szilícium vegyületek kötésszerkezete. Vajon a telítetlen szerves csoport, valamint a Si atom $3d_{51}$ pályája között kialakul-e π -konjugáció?

Munkatársaimmal együtt korábban [6, 7, 8, 9, 10] a dipólusmomentum és más fizikai mennyiségek kísérleti értékei alapján felvetettük az alkenil- és aril-származékokban a d-effektus létezését. Az etenil-, ill. etinil-szilíciumorganikus vegyületek különleges tulajdonságait két eltérő modellel, a hiperkonjugáció [11] és a d-pályák részvételével [12] magyarázták. E modellek között dönteni viszont meglehetősen nehéz, mert ez erősen függ a kvantumkémiai közelítés szintjétől.

A kérdés tisztázására irányuló munkánk során arra jutottunk, hogy a jelenségeket nem lehet az egyes effektusok kizárólagos létével magyarázni, célravezetőbb a hatások együttes eredőjének ténye alapján kötésszerkezeti modellt feltételezni.



2. ábra. Számított pályae energiák (ϵ^{LUMO} , ϵ^{HOMO}), parciális töltések (q_r) és mért UPS adatok (I.P.) a vizsgált alkenil vegyületekben

Modellként az etenil-szilícium kötésszerkezetének vizsgálata céljából a $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{SiH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{SiH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ molekulákat választottuk. Kísérleti alapként szintén, mint már az előzőekben említettük, az UPS adatokat választottuk. Ezeket az adatokat Mollére és munkatársai [13] határozták meg.

A kötésszerkezet megállapítása céljából elvégeztük az LCVO-MO módszerrel mind sp, mind spd közelítésben a kvantumkémiái számításokat. A számított pályae energiák, valamint a mért UPS adatok közti korrelációt az 1. ábra mutatja a négy modellvegyület esetében.

Az LCVO-MO számítások, valamint UPS kísérleti adatok alapján a vinil és allil származékok esetében a következő kötés magyarázathoz jutottunk.

Az induktív (+I), hiperkonjugációs (+I_h) és d-effektus (-T) mértékének megállapítása céljából a 2. ábrán feltüntettük a vizsgált vegyületekre sp és spd számítással nyert pályae energiákat az etilén $1b_{1u}$ (π) és $2b_{2u}$ (π^*) energiaszintjeihez viszonyítva. A 2. ábrán szerepelnek a mért UPS adatok és az MH_3 csoport (M = C; Si) parciális töltései is.

Ezek után megvizsgáltuk az egyes effektusokat külön-külön és megpróbáltunk a várható nagyságukra következtetni.

Az induktív és hiperkonjugációs effektus együttes mértékét az sp közelítéssel kapjuk. Ismeretes, hogy a szilícium elektronegativitása kisebb ($X_{\text{Si}} = 1,8$), mint a szénéé ($X_{\text{C}} = 2,5$). Így várható, hogy a $-\text{SiH}_3$ csoport +I effektusa nagyobb lesz, mint a $-\text{CH}_3$ csoporté (a propilénben).

A hiperkonjugációs effektus ellenkező irányban változik, vagyis a CH_3 csoportnak a hiperkonjugációs effektusa nagyobb, mint a $-\text{SiH}_3$ csoporté. Ezért a propilénnek a két a'' jelű pályája 8,52 eV-os felhasadást mutat és a HOMO 1,09 eV-tal az etilén $1b_{1u}$ pályája fölé emelkedik. Ugyanakkor a vinil-szilánban a +I, +I_h effektus ugyanazt az energiaszintet (a'') csak 0,84 eV-tal emeli meg. Ez a kisebb mérvű felhasadás tehát azzal magyarázható, hogy a $-\text{SiH}_3$ csoport hiperkonjugációs effektusa jóval kisebb, mint a $-\text{CH}_3$ csoporté. Az spd közelítés esetén a $\text{SiH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ -ben, amelyben már mind a három effektus (+I, +I_h, d) szerepel, a két a'' szimmetriájú pálya egymáshoz közelít és a HOMO szint stabilizálódik, azaz a pályae energia csökken. Eszerint a d-effektus 0,5 eV-tal változtatja a π pályae energiát. Ez kisebb változás, mint a vinil-szilánban a +I és +I_h effektusok összege (0,84 eV). A számítások szerint a d-effektus 2,62 eV-tal stabilizálja a $\text{SiH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ molekulát, ennyivel csökken az összenergia spd közelítésben az sp bázison végzett számításhoz képest.

5. táblázat

Vinil-származékok UPS-értékei és LCVO-MO-val számított pályae energiái (eV)

CH ₂ =CH ₂ UPS Ep	CH ₃ -CH=CH ₂ UPS Ep	SiH ₃ -CH=CH ₂ UPS Ep(sp) Ep(spd)	SiH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂ UPS Ep(sp) Ep(spd)
10,5 -11,92	9,86 -10,89	10,37 -11,08 -11,58	9,49 -10,07 -10,40
	14,70 -19,41	13,80 -18,09 -18,00	12,74 -15,44 -10,60

Az említett, számszerűen alátámasztott következtetések az 5. táblázatban összefoglalt UPS és számított pályae energia értékekből kiolvashatók.

Ugyanezeket az effektusokat együttesen az UPS adatok is jelzik. Látható, hogy a propilénél az ionizációs energia 0,64 eV-tal, a vinilszilánál 0,13 eV-tal csökken az etilénhez képest, összhangban azzal, hogy a propilénél a pályae energia 1,09 eV-tal, a vinilszilánál pedig csak 0,34 eV-tal növekszik (0,84–0,5 eV). A propilénél a pályae energiák és az UPS energiák felhasadása is nagyobb (8,52, ill. 4,84), mint a megfelelő vinilszilánál (6,42, ill. 3,43 eV).

Az MH₃- (M = C, Si) csoport töltésének változását feltüntettük a 2. ábrán és az 5. táblázatban. A propilénél a +I, +I_h effektus együttesen 0,0374 e töltés eltolódást hoz létre a CH₃-csoporton. Ugyanezek az effektusok a -SiH₃-csoporton 0,0738 e töltést alakítanak ki, amit a d-effektus -0,0236 e-re változtat.

A 6. táblázatban feltüntettük az összes szerkezeti csoportokra vonatkozó csoporttöltéseket. A propilénben a β-szénatomon lévő -CH₂-csoport negatív töltésű, a vinil-szilánál mindkét közelítésben ennél pozitívabb töltést kaptunk. A d-effektus a CH₂-csoport pozitív töltését tovább növeli.

Ugyancsak a 2. ábrán láthatók az allil-szilán π pályae energiái (sp és spd közelítésben) és UPS értékei. A -CH₂-csoport az -SiH₃-csoportot izolálja a molekula π-elektronfelhővel rendelkező részétől. Az SiH₃-CH₂-csoportnak nagyobb a +I effektusa, mint a propilénben lévő metil-csoportnak.

Ezért ez az effektus és a CH₂-csoport hiperkonjugációs effektusa a pályae energiákat megnöveli, azaz a pályae energiák "destabilizálódnak".

Az spd közelítésben ezt a destabilizáló hatást a d-effektus a HOMO szint esetében 0,32 eV-tal csökkenti. A pályae energiák az etilénhez és a propilénhez viszonyítva is magasabb energiaszintnek felelnek meg, ami jól egyezik az

6. táblázat

A propilénben és az alkenil-szilánokban lévő gyökcsoportok
parciális töltéshányada sp és spd közelítésben

	CH ₃ -CH=CH ₂		SiH ₃ -CH=CH ₂		
	M = C		M = Si		
			sp	d	spd
MH ₃	0,0374		0,0738	-0,0974	-0,0236
CH	0,0305		-0,0551	0,0459	-0,0092
CH ₂	-0,0681		-0,0186	0,0513	0,0327

	SiH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂		
	sp	d	spd
SiH ₃	0,0887	-0,1128	-0,0241
CH ₂	-0,0554	0,0490	-0,0064
CH	0,0765	0,0315	0,1080
CH ₂	-0,1097	0,0322	-0,0775

ugyanilyen irányú ionizációs energia változásokkal (ld. 5. táblázat). Ezzel a kvantumkémiai modellel értelmezhető a vinilszilán UPS értékének a propilénhez viszonyított növekedése, valamint az allil-szilán UPS értékének csökkenése.

A felsorolt etén, propén, vinilszilán és allil-szilán esetében a 7. táblázatban található kötésrendeket is kiszámítottuk, mind sp, mind spd közelítésben. A kötésrend és a Wiberg-index közötti összefüggés a következő:

$$P_{AB} = (W_{AB}\sigma)^{1/2} + \sum (W_{AB}\pi)^{1/2},$$

ahol P_{AB} = kötésrend és W_{AB} = Wiberg-index.

A 7. táblázat adatai alapján a következők állapíthatók meg.

Minden esetben a vinil-csoport kötésrendje kb. 2. Ez az érték mind a propilén, mind a vinil-szilán esetében kis mértékben csökken, különösen spd közelítésben, amikor a delokalizáció miatt a vinil-csoport π -elektronfelhő-

7. táblázat

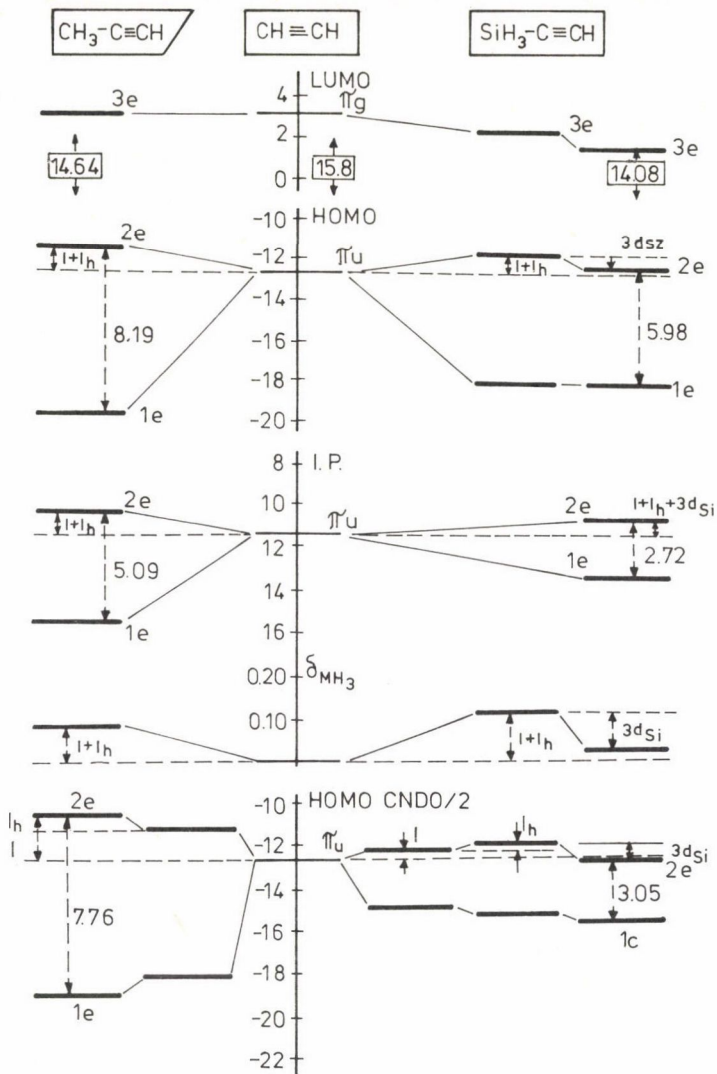
Vinil-származékok kötésrendjei LCVO-MO sp, spd közelítésben

Vegyület	M-C	C=C	CH ₂ =CH (CH ₂)	M...C _β
CH ₂ =CH ₂	-	1,98	-	-
CH ₃ -CH=CH ₂	0,99	1,96	-	0,15
SiH ₃ -CH=CH ₂				
sp	0,98	1,94	-	0,22
spd	1,21	1,90	-	0,40
SiH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂				
sp	0,94	1,93	0,97	0,24
spd	0,99	1,92	0,96	0,34

je a szilíciumatom d-pályájával lép kapcsolatba. Ezért a szilícium-szén kötésrendje 1,21-re nő, 0,98-ról (sp).

Az allil-szilán esetében sp, ill. spd közelítés között az eltérés jelentéktelen, ami arra utal, hogy az allil-csoport π -felhője lokalizált. Viszont érdekes megállapítást jelent az a tény, hogy a szilíciumatom σ -pályái, valamint a vinil-csoport β -szénatomja között erősebb a kölcsönhatás, mint a propilén CH₃...=CH₂(β) szénatomok megfelelő σ -pályái között. Ezt az effektust, ún. geminális kölcsönhatást a d-effektus majdnem duplájára növeli. Ez az effektus a szilíciumnál azért nagyobb, mert a szilíciumatom diffúzabb atompályával "rendelkezik", mint a szénatom. Ezért a szilíciumatom a megnövekedett atomtávolságok ellenére nagyobb kölcsönhatást hoz létre. Ugyanez az effektus az allil-szilánál is fellelhető.

Összefoglalva a következő hatások lépnek fel. A propilénnél kisebb a +I effektus, mint a -SiH₃-csoportnál, a +I_H effektus ez viszont nagyobb a -CH₃-csoportnál, mint -SiH₃-nál. Mindkettő esetében fellép a geminális kölcsönhatás, ami a szilícium-származéknál nagyobb és az utóbbinál kisebb mérvű d-effektus is fellép, ami π -delokalizációt hoz létre. Az allil-szilánban az allil-csoport síkjára merőlegesen helyezkedik el a szilil-csoport. Ebből következik, hogy a szilil-csoport az allil-csoport β -szénatomjával szintén erős geminális kölcsönhatást hoz létre, amit a távoli d-kölcsönhatás tovább növel. Ezek az effektusok megmagyarázzák a propilén és a szilícium származékok közti különbségeket.



3. ábra. Számított pályaenergiák (LUMO, HOMO) parciális töltések (δ_{MH_3}) és mért UPS adatok (I.P.) a vizsgált alkinil vegyületekben

A propilén, amint ismeretes, a HX (X = Br, I) addíciónál először a protonot veszi fel, amikor is a lehetséges propil-kationnál stabilabb izopropil-kation képződik, és ezért a Markovnyikov-szabály szerint izopropil-halogenid képződik.

A vinil-szilán esetében azonban 2-szilil-etil-kation képződik az 1-szilil-etil-kationnal szemben, mivel a nagymérvű geminális és ezt erősítő (d-p) π hatás a β -helyzetben pozitív töltésű kationt stabilizálja inkább. Így természetesen ún. anti-Markovnyikov-szabálynak megfelelő termék keletkezik: $\text{H}_3\text{Si-CH=CH}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_3\text{Si-CH}_2=\text{CH}_2^+ \longrightarrow \text{H}_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{X}$.

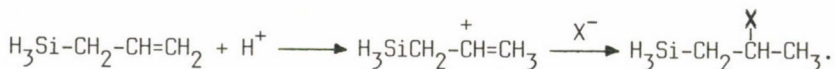
8. táblázat

Acetilén-származékok kötésrendjei LCVO-MO sp és spd közelítésben.

M = C, Si

Vegyület	M-C	C C	M...C _β	
CH≡CH	-	2,99	-	
CH ₃ -C≡CH	1,08	2,94	0,14	
SiH ₃ -C≡CH	1,01	2,94	0,18	sp
	1,40	2,88	0,69	spd

A geminális effektus az allil-szilán esetében is a β-helyzetben pozitív töltést hordozó kationt stabilizálja és így a Markovnyikov-szabály szerint megy végbe az addíció:



A szilícium acetilénszármazékainál a vinil-szilán kötésszerkeztével analóg helyzet várható. Modellvegyületként acetilént, metil-acetilént, szilil-acetilént választottunk. A számításokat szintén LCVO-MO módszerrel végeztük. A különböző effektusok nagyságának megítéléséhez az sp és spd közelítést alkalmaztuk.

Ensslin [14] hasonló számítást végzett H₃Si- és CH₃-csoportot tartalmazó acetilénekre. Mivel a d-pályás, hiperkonjugáció nélküli számításokban a HOMO pályaenergia — a tapasztalattal ellentétben — kisebbnek adódott, mint az acetiléné, azt a következtetést vonták le, hogy a d-pálya effektus ezeknél a molekuláknál elhanyagolható. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy következtetésüknek több kérdéses pontja van. A CH₃-csoportnak nagyobb +I effektust jósoltak, mint az SiH₃-csoportnak stb.

A CH≡CH, CH₃-C≡CH, SiH₃-C≡CH molekulák UPS-sel mért ionizációs energiái és LCVO-MO-val számított pályae energiái közötti korrelációs faktort $r^2 = 0,973$ -nak találtuk.

E számítás, valamint a kísérleti UPS adatok alapján készült 3. ábra a következő magyarázatot igazolja. A metil-acetilén esetében az induktív (+I) és a hiperkonjugációs (+I_h) effektus az acetilénhez viszonyítva 1,2 eV-tal felfelé tolja, azaz destabilizálja a HOMO(2e) szintet. A szilil-csoportnál ez a hatás sp közelítésben csak 0,93 eV eltolódással jelentkezik. A kisebb érték a kisebb hiperkonjugációs effektus eredménye (annak ellenére, hogy az

induktív hatás nagyobb, mint a metil-csoportnál). Az spd közelítésben már mind a három effektus ($+I$, $+I_h$, d_{Si}) együttesen szerepel. Ez a HOMO(2e) pályae energiát az sp közelítéshez képest 0,49 eV-tal stabilizálja. A metil-csoport nagyobb hiperkonjugációs effektusa az 1e és 2e szimmetriájú pályákat 8,19 eV-tal felhasítja. Az $-SiH_3$ -csoportnál — a kisebb hiperkonjugációs effektus miatt — ez a felhasítás kisebb (5,98 eV).

A hatások összegeződésének eredményét az ionizációs energiák a pályae energiákkal arányosan szemléltetik. A CNDO/2 módszerrel a d-effektus nagyobb-nak adódott, így a szilil-acetilén pályae energiája negatívabb, mint az acetiléné. Ez ellentétben van a kísérleti ionizációs energiákkal észlelt tendenciával.

A 8. táblázatban feltüntettük a számított kötésrendeket. Megállapítható, hogy hasonló tendenciák lépnek fel, mint az előzőekben felvetett vinil-szár-mazékok esetében. A szilil-acetilénnél szintén a geminális kölcsönhatás nagyobb, mint a metil-acetilénél, amit a d-effektus igen nagy mértékben megnövel.

A szilil-acetilénben a vinil- és fenil-szilánhoz [14] hasonlóan az $-SiH_3$ -csoportnak az induktív hatás mellett jelentős hiperkonjugációs hatása is van. Ez utóbbi azonban természetesen kisebb, mint a metil-acetilénél. Csekélyebb a d- és a geminális $Si...C_\beta$ effektus, amelyek az $+I$ és az $+I_h$ hatással ellentétesek. Ezek miatt lép fel az α -szilícium effektus, ami magyarázza a metil-acetilén és a szilil-acetilén addíciós reakció közötti különbséget. Nevezetesen azt, hogy a metil-acetilén Markovnyikov-, a szilil-acetilén anti-Markovnyikov-szabály szerint addicionálja a halogén-hidrideket.

Munkánkat megfelelő modellvegyületek UPS és PIES vizsgálataival és kvantumkémiai számításokkal tovább folytatjuk.

ÖSSZEFOGLALÁS

Megállapítottuk, hogy kötésszerkezet vizsgálatokra az összvegyérték számító módszerek közül egyik legalkalmasabb az LCVO-MO módszer.

Az $SiH_2=CH_2$ -ben, ill. $SiH_2=SiH_2$ -ben (p-p) π kötés alakul ki.

A vinil- és acetilén-szilánban nagyobb $+I$ effektus lép fel, mint az analóg szerkezetű propilénben, ill. metil-acetilénben, viszont kisebb a hiperkonjugációs effektus ($+I_h$). Ezekre az effektusokra egy kisebb mérvű (p-p) π effektus is jelentős geminális kölcsönhatás lép fel a szilíciumatom, valamint a β -szénatom között. A geminális kölcsönhatás ezeknél a vegyületeknél nagyobb, mint a szerves származékoknál ($CH_3-C\equiv CH$, $CH_3CH=CH_2$).

SUMMARY

According to our investigations on the bond structure of various molecules the LCV0-MO method is comparable in efficiency with the widely used all valence electron semiempirical quantumchemical methods.

In the molecules $\text{SiH}_2=\text{CH}_2$ and $\text{SiH}_2=\text{SiH}_2$ (p-p) π bond is formed.

The +I effect is more pronounced and the hyperconjugative effect (+I_h) is of smaller extent in vinylsilane and silylacetylene than in the analogous carbon derivatives, propylene and methylacetylene. Besides these effects, in the silicon containing compounds a smaller (p-p) π interaction and a remarkable geminal interaction are indicated between the silicon atom and the carbon atom in β -position. The geminal interaction in these molecules is of greater extent than in propylene and methylacetylene.

TRODALOM

1. Mayer, I.: Chem. Phys. Letters 97, 372 (1983).
2. Mayer, I.: Inorg. Chim. Acta 71, 205 (1983).
3. Bock, H., Solouki, B., Rosmus, P., Barton, T. J., Maier, G.: 6th Int. Symp. on Organosilicon Chemistry, Budapest, 1981. Abstracts of Papers, p. 120.
4. a) West, R., Fink, M. J.: 6th Int. Symp. on Organosilicon Chemistry, Budapest, 1981. Abstracts of Papers, p. 122.
b) Brook, A. G., Abdesaken, F., Nyburg, S. C.: 6th Int. Symp. on Organosilicon Chemistry, Budapest, 1981. Abstracts of Papers, p. 123.
5. Bock, H.: Angew. Chem. 93, 616 (1981).
6. Nagy, J., Ferenczi-Gresz, S., Mironov, V. F.: Z. Anorg. Allg. Chem. 347, 191 (1966).
7. Nagy, J., Réffy, J., Borbély-Kuszmán, A., Becker-Pálossy, K.: J. Organomet. Chem. 7, 393 (1967).
8. Nagy, J., Ferenczi-Gresz, S., Durgarjan, S. G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 60, 357 (1969).
9. Nagy, J., Ferenczi-Gresz, S., Becker-Pálossy, K., Borbély-Kuszmán, A.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 61, 149 (1969).
10. Nagy, J., Mironov, V. F., Gergő, É.: Period. Polytechn. Chem. Eng. 16, 131 (1972).
11. Pitt, C. G.: J. Organomet. Chem. 61, 491 (1973).
12. Attridge, C. J.: Organomet. Chem. Rev. A5, 323 (1970).
13. Mollère, P., Bock, H., Becker, G., Fritz, G.: J. Organomet. Chem. 46, 89 (1972).
14. Enselin, W., Bock, H., Becker, G.: J. Am. Chem. Soc. 96, 2757 (1974).

MOLEKULÁN BELÜLI NEMKÖTŐ KÖLCSÖNHATÁSOK
KVANTUMKÉMIAI VIZSGÁLATA

KISS ÁRPÁD ISTVÁN

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, Budapest)

Izolált molekulákon belüli nemkötő kölcsönhatásokat vizsgáljuk. A kötésben nem levő atomok közötti kölcsönhatások a kétcentrumú integrálok segítségével tanulmányozhatók. Jelen beszámolóban szemiempirikus kvantumkémiai számítások eredményei alapján vizsgáljuk a nemkötő kölcsönhatásokat. Célunk a kétcentrumú nemkötő energiatagok szerepének megállapítása, valamint felhasználásuk molekulák szerkezeti jellemzésére.

Módszer

Az összenergia szemiempirikus szinten érvényes felbontását Fischer és Kollmar [1] szerint végezzük, akik először használták ezt az eljárást és a hidrogénatomok közötti nemkötő kölcsönhatásokkal értelmezték az etán nyitott formájának stabilitását. Az összenergia

$$E_t = \sum_A E_A + \sum_{A < B} \sum E_{AB} \quad (1)$$

kétcentrumú része:

$$\sum E_{AB} = \sum E_{ES} + \sum E_K + \sum E_R, \quad (2)$$

ahol minden tagot kötő és nemkötő részre bontunk:

$$\sum E_i = \sum_{A-B} E_i + \sum_{A \dots B} E_i. \quad (3)$$

A használt jelölések: $\sum = \sum_A \sum_{A < B}$, $i = ES, K, R, A-B$ kötő, $A \dots B$ nemkötő, ES az elektron-elektron, mag-mag és mag-elektron kölcsönhatások összege, K a kicserélődési, R a rezonancia tagot jelenti.

Számos molekula számítását végeztük el szemiempirikus módszerekkel. Itt az NDDO módszerrel [2, 3] kapott eredményeket ismertetjük. A módszer használt változata megegyezik azzal, amelyet korábbi munkáinkban közöltünk [4].

Az összenergia felbontása érzékeny a molekula geometria változására. Pl. CHF_3 -nál a F...F távolságban 1 pm változás hatására az összenergia néhány ezred százalékkal változik meg ([5] 3. táblázata). A molekula geometriát nem optimáltuk, csak néhány esetben, a módszer teljesítőképességének ellenőrzésére (pl. NH_3), illetve kritikus esetekben, amikor rossz eredményt kaptunk (pl. akrolein). Más esetekben feltételeztük, hogy a számítási módszer hibája minden molekula geometriájára azonos (ha a kísérlettel egyező eredményt ad a módszer).

Eredmények

Az eredményeket három csoportban ismertetjük: 1. egyetlen lehetséges molekulaszerkezettel rendelkező molekulák, 2. két planáris konformerrel rendelkező molekulák, 3. két nemplanáris konformerrel rendelkező molekulák.

1. A következő molekulákat vizsgáltuk: víz, ammónia, metán, nitrogén-trifluorid, fluoroform, etilén és formaldehid. Részletesen az ammóniával foglalkozunk. Az erre vonatkozó megállapítások az esetek többségére érvényesek (amikor a számítási módszer helyes eredményt ad).

Az 1. táblázatban az ammónia kétcentrumú energiatagjait adjuk meg a számított összenergia minimumban ($r_{\text{N-H}} = 104,6$ pm, $r_{\text{H...H}} = 175,8$ pm). Látható, hogy a kétcentrumú tagok közül (abszolút értékben) a rezonancia energia a legnagyobb, mind kötő, mind nemkötő esetben. A második legnagyobb kötő tag a kicserélődési, a nemkötő tagok közül az elektrosztatikus. A nemkötő rezonancia és elektrosztatikus tag taszító jellegű, pozitív előjelű. Az elektrosztatikus tagon belül a mag-mag és az elektron-elektron taszítás összege nagyobb, mint a mag-elektron vonzás. Mindegyik vizsgált esetben ez a helyzet, a kötő és nemkötő elektrosztatikus potenciál összege egyaránt pozitív. A kicserélődési tag az esetek többségében a legkisebb, negatív (vonzó) érték.

A molekulák energiatagjainak függése a molekula geometriától nem azonos menetű. Általában az egycentrumú teljes energia nő, a kétcentrumú csökken az egyensúlyi geometriához tartozó értéknél nagyobb, növekvő nemkötő atomtávolsággal. Ammóniánál a kétcentrumú teljes kötő tag csökken, a nemkötő nő $r_{\text{H...H}}$ növekedésével. A teljes rezonancia tag csökken, kötő része csökken, nemkötő része nő. A kicserélődési tagok csak kis mértékben változnak. Az

1. táblázat

Ammónia kétcentrumú energiatagjai az összenergia minimumban (a.e.)

Kétcentrumú tagok	Kötő	Nemkötő	Összeg
E_{ES}	0,6615	0,0122	0,6736
E_K	-0,8932	-0,0020	-0,8953
E_R	-2,2895	0,0256	-2,2639
E_{AB}	-2,5212	0,0358	-2,4855

$$E_t = -13,5739 \text{ a.e.}$$

$$E_A = -11,0885 \text{ a.e.}$$

elektrosztatikus tagok csökkennek a nemkötő távolság növekedésével. Példaként ammónia esetén a kötő és nemkötő energiatagok függését adjuk meg a nemkötő atomtávolság függvényeként (2. és 3. táblázat). A kötő és nemkötő tagoknak különböző a távolság függése, az összeg tehát különböző távolságfüggő hatások eredőjeként jön létre.

Említésre méltó a kötésre jellemző Wiberg-index változása a nemkötő távolság növekedésével: a kötő atomok közötti index csökken, a nemkötő atomok között nő.

2. táblázat

Az ammónia kétcentrumú kötő energiatagjai (a.e.-ben)
a nemkötő atomtávolság függvényeként

$r_{H...H}, \rho^m$	E_{AB}	E_{ES}	E_R	E_K
172,3	-2,5009	0,6659	-2,2736	-0,8932
174,15	-2,5115	0,6638	-2,2820	-0,8933
175,8	-2,5212	0,6615	-2,2895	-0,8932
177,2	-2,5299	0,6591	-2,2961	-0,8930
178,4	-2,5375	0,6568	-2,3017	-0,8927

3. táblázat

Az ammónia kétcentrumú nemkötő energiatagjai (a.e.-ben)
a nemkötő atomtávolság függvényeként

$r_{H...H}, \text{pm}$	E_{AB}	E_{ES}	E_R	E_K
172,3	0,0341	0,0126	0,0230	-0,0015
174,15	0,0350	0,0123	0,0244	-0,0018
175,8	0,0358	0,0122	0,0256	-0,0020
177,2	0,0365	0,0122	0,0267	-0,0023
178,4	0,0372	0,0122	0,0275	-0,0025

2. A két planáris konformerrel rendelkező molekulák közül a következőket vizsgáltuk: transz- és cisz-butadién, -glioxál, -akrolein, -akrilfluorid, -furfurol.

A nemkötő kölcsönhatásoknak különösen nagy jelentőségük van a konformációs stabilitás meghatározásánál [1]. Az egyes konformerek kétcentrumú nemkötő energiatagjai az 1. pontnak megfelelően viselkednek. A relatív stabilitásra az $E_{\text{cisz}} - E_{\text{transz}}$ energiakülönbségek jellemzők, ugyanis a nemkötő értékek a cisz (általában a gőzállapotban szobahőmérsékleten kevésbé stabilis) formára sokkal nagyobbak, mint a transzra (a stabilisabb formára). A kötő értékek kb. 1%-ra egyeznek a két konformerre.

Példaként a butadién kétcentrumú $E_{\text{cisz}} - E_{\text{transz}}$ adatait adjuk meg a 4. táblázatban. Látható, hogy a nemkötő energiakülönbségek lényegesen nagyobbak, mint a megfelelő kötő értékek. A nemkötő értékek között a rezonancia tag dominál. A kötő és nemkötő energiatagok ilyen aránya esetén adja a számítás helyesen a konformer stabilitást.

3. A két nemplanáris konformerrel rendelkező molekulák közül az etán és a fluoretánok konformációját vizsgáltuk.

Az 5. táblázatban az etán kétcentrumú $E_{\text{fedő}} - E_{\text{nyitott}}$ energiakülönbségeit közöljük. Az eredmények azonosak a butadiénre kapott eredményekkel.

Az eddigi megállapítások általánosíthatók több konformerrel rendelkező molekulákra. Vizsgáltuk a két fedő és két nyitott formával rendelkező fluoretánokat [6]. A kísérlettel egyező stabilitási sorrendet (gauche, anti) kaptuk az 1,2-difluor-etánra, míg az 1,1,2,2- és az 1,1,2-származékra a számítás rossz eredményt adott. Az 1,2-difluor-etánra vonatkozó eredmények a 6.

4. táblázat

A butadién kétcentrumú $\Delta E = E_{\text{cisz}} - E_{\text{transz}}$ energiatagjai (a.e.)

Kétcentrumú tagok	Kötő	Nemkötő	Összeg
ΔE_{ES}	0,0001	0,0019	0,0020
ΔE_{K}	0,0001	-0,0019	-0,0018
ΔE_{R}	-0,0006	0,0023	0,0017
ΔE_{AB}	-0,0004	0,0023	0,0019

$$\Delta E_t = 0,0019 \text{ a.e.}$$

táblázatban láthatók. A jó eredmény jellemzője itt is a nemkötő rezonancia tag aránylag nagy pozitív értéke. Rossz eredmény esetén feltűnő a nemkötő rezonancia tag kis értéke (kis pozitív szám vagy negatív érték) [6]. Pl. az 1,1,2,2- és 1,1,2-származékokra 0,8, illetve -3,0 kJ mol⁻¹.

Kettőnél több konformerrel rendelkező molekulák instabilis konformerjeire is érvényesek az eddig elmondottak. Egy instabilis formát a stabilitási sorrendben következő stabilisabb formára vonatkoztatva a kétcentrumú tagokra az előbbieknél megfelelő eredményt kapunk. Ennek azért van jelentősége, mert

5. táblázat

Az etán kétcentrumú $\Delta E = E_{\text{fedő}} - E_{\text{nyitott}}$ energiatagjai (kJ mol⁻¹)

Kétcentrumú tagok	Kötő	Nemkötő	Összeg
ΔE_{ES}	0,1	0,8	0,9
ΔE_{K}	-1,8	-1,5	-3,3
ΔE_{R}	1,7	8,8	10,5
ΔE_{AB}	0,0	8,1	8,1

$$\Delta E_t = 8,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

6. táblázat

Az 1,2-difluor-etán $\Delta E = E_{\text{anti}} - E_{\text{gauche}}$ energiatagjai (kJ mol^{-1})

Kétcentrumú tagok	Kötő	Nemkötő	Összeg
ΔE_{ES}	0,8	-1,6	-0,7
ΔE_{K}	-6,0	2,2	-3,7
ΔE_{R}	1,1	1,6	2,8
ΔE_{AB}	-4,0	2,2	-1,7

$$\Delta E_{\text{t}} = 5,4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Így részletesebb információ kapható a stabilitási sorrendre, mint csupán az összenergia alapján. Kísérleti eredmény általában csak a legstabilisabb formákra áll rendelkezésre.

Általában megállapítható, hogy ha a számítás a kísérlettel egyező eredményt ad, akkor a stabilis formára vonatkoztatott energiatagok közül a nemkötő értékek nagyobbak, mint a kötők, és a nemkötő tagok között a rezonancia tag dominál.

Az ismertett eredmények másik fontos felhasználási lehetősége az, hogy a számítási eredmények helyessége ellenőrizhető a kétcentrumú nemkötő tagok relatív nagysága — különösen a rezonancia tag értéke — alapján.

Az itt közölt számításokban nagymértékben közreműködött dr. Lukovits István és dr. Lopata Antal, amiért ezúton is hálás köszönetemet fejezem ki.

ÖSSZEFOGLALÁS

Több egyszerű izolált molekula nemkötő kölcsönhatásait vizsgáltuk szemiempirikus kvantumkémiail NDDO módszerrel. Az egyetlen stabilis állapotú molekulákat a kétcentrumú nemkötő energiatagok közül a rezonancia integrál relatíve nagy pozitív értéke jellemzi. Az ammónia példáján mutatjuk be az összenergia felbontását és a kétcentrumú energiatagok függését a nemkötő atomtávolságtól. A két konformerrel rendelkező molekulák konformációs stabilitására jellemző a stabilisabb formára vonatkoztatott nemkötő rezonancia integrál-

különbség nagy pozitív értéke. Példaként a butadién és etán eredményeit mutatjuk be. A megállapítások általánosíthatók több konformerrel rendelkező molekulákra, amint azt a fluoretánok példáján bemutatjuk.

SUMMARY

The nonbonded interactions of several simple free molecules were studied by the semiempirical quantumchemical NDDO method. Among the nonbonded two-center energy terms the relatively large positive value of the resonance integral is characteristic for molecules having only one stable form. The total energy partitioning and the dependence of the two-center energy terms on the nonbonded interatomic distance is shown on the example of ammonia. The conformational stability of molecules having two rotamers can be characterized by the large positive value of the nonbonded resonance integral difference related to the more stable conformer, as demonstrated on the examples of butadiene and ethane. This conclusion can be generalized to molecules having several conformers, as shown on the fluoroethanes.

IRODALOM

1. Fischer, H., Kollmar, H.: *Theor. Chim. Acta* 16, 163 (1970).
2. Pople, J. A., Beveridge, D. L.: *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970;
Sustmann, B., Williams, J. E., Dewar, M. J. S., Allen, L. C., Schleyer, P.: *J. Am. Chem. Soc.* 81, 5350 (1969).
3. Köhler, H. J., Birnstock, F.: *Z. Chem.* 12, 196 (1972).
4. Kiss, Á. I., Lukovits, I.: *Chem. Phys. Letters* 65, 169 (1979).
5. Kiss, Á. I., Hargittai, I.: *Z. Naturforsch.* 37a, 134 (1982).
6. Kiss, Á. I., Lopata, A.: *J. Mol. Struct.* 104, 411 (1983).

AZ AB INITIO KVANTUMKÉMIAI SZERKEZETMEGHATÁROZÁS
ÚJABB EREDMÉNYEI

FOGARASI GÉZA

(ELTE Elméleti Kémiai Laboratórium, Budapest)

Ezen konferencia előadásai is tükrözik, hogy a kvantumkémia — a kísérleti módszerek mellett — egyre inkább polgárjogot nyer mint a szerkezetkutatás konkrét, értékes eredményeket szolgáltató egyik eszköze. Mégis, mindmáig megtalálhatók a legellentétesebb nézetek az elméleti eredmények megbízhatóságáról. Érdekes tehát egy-két példán megvizsgálunk, hogy hol tart ma a kvantumkémia, milyen eredményeket szolgáltatnak a közelítés különböző szintjeinek megfelelő modellek.

Egy molekula szerkezetének fogalma különböző mélységben értelmezhető. A következőkben a szerkezetnek két vonatkozásával foglalkozunk: a) egyensúlyi geometria, ez elméleti oldalról a magokon ható erők vizsgálatával ekvivalens (az egyensúlyt az eltűnő erők jelzik); b) dinamikus szerkezet, amivel arra utalunk, hogy a molekula állandó rezgéseket végez, e rezgések meghatározása — harmonikus közelítésben — az erőállandók meghatározását igényli. Az erők a potenciális energia első deriváltjai a magkoordináták szerint (negatív előjellel), az erőállandók a második deriváltak.

Az elméleti modellek

A Born-Oppenheimer közelítésben azt a potenciált, amiben a magok mozognak, az elektronenergia mint a magkonfiguráció függvénye adja (beleértve természetesen a mag-mag taszítást is):

$$V(\mathbf{q}) = E_{e1}(\mathbf{q}).$$

Az elméleti feladat tehát az elektronrendszer Schrödinger egyenletének megoldása, amit \mathbf{q} függvényében, tehát elvileg igen sok pontban kell elvégezni. Amennyiben tisztán numerikusan határozzuk meg az erőállandókat, n dimenziós

esetben a pontok száma n^2 -tel arányos. Pulay [1] mutatott rá először arra, hogy — legalábbis variációs típusú hullámfüggvény esetében — az első deriváltak analitikusan is viszonylag egyszerűen meghatározhatók, s bár ez többlet gépidőt jelent, az eljárás messzemenően gazdaságosabb, hiszen a dimenziófüggés így csak $\sim n$. Legújabban dolgoztak ki gazdaságos algoritmusokat az analitikus második deriváltakra is [2], de legelterjedtebb változatlanul a Pulay-féle kvantumkémiai "erő-módszer" [1].

Eleve ab initio eljárást feltételezve is, a kvantumkémiai modell különböző szintű lehet. A Hartree-Fock Self Consistent Field (SCF) eljárás alapja a független-elektron közelítés, ami kémiai gondolkodásunknak is alapja (pályafogalom, pályaeenergia, betöltési elv stb.). Ismeretes, hogy ebben a modellben a hullámfüggvényt egyetlen determináns alakban keressük:

$$\psi = \phi_0 = |\varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_n(n)|,$$

ahol φ_i az i -edik molekulapálya (spinpálya). A Hartree-Fock számítások — ha hazánkban még nem is, de nemzetközileg — ma már gyakorlatilag kivitelezhetők közepes méretű molekulákra (nagyságrendileg 10-20 atomból álló molekulára, közepes méretű bázisfüggvény rendszerrel).

Egyre inkább van lehetőség a független-elektron modellen túllépő számításokra is. A konfigurációs kölcsönhatás (CI) módszerben a hullámfüggvény determinánsok lineáris kombinációja:

$$\psi = \sum a_k \phi_k.$$

A determinánsok a Hartree-Fock módszer alapállapotú, illetve (formailag) gerjesztett konfigurációi és rögzítettek, az a_k együtthatókat variációs elv alapján optimaljuk. A jelenleg elérhető dimenziók (a determinánsok száma) néhányszor 10^4 . A multikonfigurációs SCF (MC-SCF) módszer nemcsak az együtthatókat, hanem a ϕ_k determinánsokat (vagyis az őket felépítő pályákat) is variálja, a sorfejtés így értelemszerűen csak egészen rövid lehet. A perturbációs módszerek közül az utóbbi időben egyre népszerűbbé vált a Moller-Plesset-elmélet alkalmazása különböző rendben (MP2, MP3). (Az elméleti modellekről összefoglalásként ld. [3], az MP módszerről [4]).

A számítások pontossága

Az eredmények megbízhatóságáról tömören a következőket mondhatjuk. Hartree-Fock szinten, közepes bázissal a geometria pontossága nagyságrendileg néhányszor 10^{-2} Å, ill. fok. Az erőállandók 10-30% pontossággal adódnak, ami kb. 5-15%-nak felel meg a rezgési frekvenciákban.

A Hartree-Fock eredmények pontossága tehát önmagában nem kielégítő. Ezek a számítások mégis igen jól használhatók, a kísérleti és elméleti információt kombinálva. A számítások hibái ugyanis jórészt szisztematikusak, tehát a relatív értékek megbízhatóak (általában pontosabbak, mint a legtöbb kísérletben). Ezek alapján lehetőség van — mind a geometria, mind az erőállandók vonatkozásában — szisztematikus korrekciókra. Az utóbbi években végzett ez irányú munkáink tapasztalatai alapján javasoltuk nemrég ilyen szellemben az SQM (Scaled Quantum Mechanical) erőter módszerét [5]. Ennek lényege az, hogy az ab initio számolt erőteret néhány empirikus szorzófaktorral "skalálazzuk", a skálafaktorokat a kísérleti frekvenciákra optimalva. Rokon molekulák között a skálafaktorok jól átvihetők, ami lehetővé teszi a rezgési normálfrekvenciák a priori meghatározását, s ennek alapján a spektrumok megbízhatóbb értelmezését. Illusztrációként, az 1. táblázatban a ciklobutánra vonatkozó eredményeinket mutatjuk be. Az E szimmetria specieszben, melynek kísérleti asszignációja a legmegbízhatóbb, kitűnően egyezünk az experimentális frekvenciákkal, ugyanakkor a spektrum több helyén revideáltuk az asszignációt. Kiemelendő az A_1 szimmetriájú rocking frekvencia, ami sokkal magasabban van, mint az az általános spektroszkópiai tapasztalatból várható: a kísérleti 737 cm^{-1} asszignáció helyett ezt a rezgést az 1153 cm^{-1} frekvenciájú sávhoz rendeltük.

Az elektron-korrelációt is figyelembe vevő számítások — még vegyész szemszögből kicsiny, de már többatomos molekulákra — az utóbbi időkben váltak gyakorlatilag is elérhetővé. Az MP perturbációs technika viszonylag egyszerű, de — miként például egy 36 molekulára kiterjedő szisztematikus vizsgálat mutatja [7] — az eredmények csak lassan javulnak. Csúcsteljesítmények közé számít Pulay et al. egy újabb munkája: a CI módszerrel és igen nagy bázissal végeztek szisztematikus számításokat az elektronkorreláció, illetve a bázis-méret hatásának megállapítására [8]. Konklúziójukból kiemelendő, hogy az utóbbi hatás összemérhető az elsővel. Az eredmények nagy része (geometria, csatolási és magasabb erőállandók) eléri a kísérleti pontosságot; figyelmeztető ugyanakkor, hogy egyes diagonális erőállandók még mindig 2-4% hibával terheltek.

1. táblázat

A ciklobután rezgési normálfrekvenciáinak számítása az SQM erőter módszerével (cm^{-1})*

Szim. speciesz	Számított	régi	Kísérleti új
A ₁	1506	1468	1518
	1194	737(!)	1153
	1039	1004	1004
	121	199	199
B ₁	1205	-	-
	1179	1234	1153(?)
	965	926	926
B ₂	1469	1454	1454
	891	999(?)	892
	612	625	625
E	1468		1452
	1277		1260
	1219		1224
	915		901
	740		749

*Ref. [6] nyomán. A kísérleti frekvenciáknál a "régi" megjelölés az irodalomban korábban elfogadott asszignációt jelenti, míg "új" a szintén irodalomból vett, de a számítások alapján újra asszignált értékeket. Az E speciessben teljes az egyezés, ezért itt csak egy oszlopot adtunk meg.

A CI számítások eredményeinek pontosságát a metilfluoridra végzett számításaimon mutatom be a 2. táblázatban. A CI számítást az 5-31* bázissal tudtam csak elvégezni, a bázis növelésének (6-31**) hatását az SCF eredményekből becsülve adódik az "extrapolált" jelzésű végeredmény. A CF távolság (1,384 Å) hibahatáron belül egyezik a legjobb kísérleti eredményekkel (1,382-1,383 Å). E vizsgálatok indítéka elsősorban a vitatott CH kötéshossz volt. A kísérleti nehézség az, hogy a fluornak nem lévén izotópja, kevés az adat az igazi egyensúlyi (r_e) érték meghatározására. Duncan (2. táblázat) az egyensúlyi r_e -t úgy becsülte, hogy feltette, az r_e-r_0 korrekció átvihető a

2. táblázat

A metilfluorid kísérleti, illetve elméleti geometriája

Forrás	CF(Å)	CH(Å)	\angle HCH(°)
Kísérleti ^a			
r_e (Duncan, 1970)	1,382	1,095	110,5
r_o (Eggers, 1976)	1,389	1,0947	110,3
r_s (Clark, 1976)	1,383	1,100	110,6
Elméleti ^b (modell, bázis)			
SCF, 5-31*	1,3633	1,0864	109,8
SCF, 6-311**	1,3638	1,0827	110,0
CI(S-D), 5-31*	1,3838	1,0971	109,8
extrapolált	1,384	1,094	110,0

^a J. L. Duncan, *J. Mol. Struct.*, **6**, 447–456 (1970); D. F. Eggers, Jr., *ibid.*, **31**, 367–370 (1976); W. C. Clark and F. C. De Lucia, *ibid.*, **32**, 29–36 (1976).

^b Fogarasi G., előzetes kvantumkémiail eredmények. A CI számításban az egyszeres és kétszeres gerjesztéseket vettük figyelembe, az ls héjat azonban befagyasztva. A bázisok jelölését ld. Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R., Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, **72**, 650 (1980). Az extrapoláció azt jelenti, hogy a bázis növelésének hatását az SCF eredményből vittük át a CI eredményre.

többi metilhalogenidből, s ezt alkalmazta az akkor rendelkezésre álló r_o -ra. Ugyanezen mintegy $-0,004 \text{ \AA}$ korrekcióval azonban, Eggers újabb, pontosabb r_o adatából már $1,091 \text{ \AA}$ körüli egyensúlyi érték adódik. Függetlenül a bizonytalanságoktól, feltűnő, hogy a CH távolság a szokásosnál (halogenidekben $1,085\text{--}1,086 \text{ \AA}$) határozottan hosszabb.

Az elméleti eredmény, az extrapoláció után, megítélésünk szerint $1\text{--}2 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ pontosságú, tehát legalább olyan megbízható, mint a kísérleti érték. Az $r_e = 1,094 \text{ \AA}$ érték megerősíti a szokatlanul hosszú kötéstávolságot.

ÖSSZEFOGLALÁS

A legmagasabb szintű kvantumkémiái számítások pontossága ma már gyakran versenyképes a legjobb kísérletekével, de ez a megközelítés egyelőre kis molekulákra korlátozott. A másik ígéretes megoldás közepes szintű számítások kombinálása a kísérleti információval empirikus korrekciók formájában, miként például az SQM módszer teszi. Ezen konklúziót megerősíti az irodalmi eredmények áttekintése [9].

SUMMARY

In molecular structural studies by quantum mechanical methods, highest level calculations are already competitive in accuracy with the best experimental results. This is illustrated on the geometry of methylfluoride. However, such calculations are at present restricted to small molecules. Another promising approach is to combine medium level calculational results with experimental information. Such empirical corrections of systematic errors are used in the SQM (Scaled Quantum Mechanical) force field method to predict vibrational frequencies. An illustration is given on cyclobutane.

IRODALOM

1. a) Pulay, P.: *Mol. Phys.*, 17, 197 (1969);
b) Pulay, P.: *Applications of Electronic Structure Theory*, ed. H. F. Schaefer III, pp. 153–185 (1977). New York/London, Plenum.
2. Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S.: *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 13, 225 (1979).
3. Schaefer, H. F. III (ed): *Methods of Electronic Structure Theory*, 1977. New York/London, Plenum.
4. DeFrees, D. J., Raghavachari, K., Schlegel, H. B., Pople, J. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5576 (1982).
5. Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E., Vargha, A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7037 (1983).
6. Bánhegyi, Gy., Fogarasi, G., Pulay, P.: *J. Mol. Struct.*, 89, 1 (1982).
7. Hout, R. F. Jr., Levi, B. A., Hehre, W. J.: *J. Comp. Chem.*, 3, 234 (1982).
8. Pulay, P., Lee, J.-G., Boggs, J. E.: *J. Chem. Phys.*, 79, 3382 (1983).
9. Fogarasi, G., Pulay, P.: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 35, 191 (1984).

N,N'-DIARIL-CIKLODISZILAZÁNOK SZERKEZETI JELLEGZETESSÉGEI

PÁRKÁNYI LÁSZLÓ¹, BIHÁTSI LÁSZLÓ², HENCSEI PÁL²,
SZÖLLŐSY ÁRON³

¹MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest;

²BME Szervetlen Kémia Tanszék, Budapest;

³BME Általános és Analitikai Kémia Tanszék, Budapest)

A cikloldiszilazánok a szerves szilíciumvegyületek egyik érdekes csoportját alkotják. Egyik előnyös tulajdonságuk termikus stabilitásuk, emiatt hőálló polimereket is készítenek belőlük. A termikus stabilitást a négytagú gyűrű szerkezetével magyarázzák. A különböző módszerrel végzett szerkezetvizsgálatokkal a négytagú gyűrű szerkezetét, a nitrogénatomokhoz kapcsolódó csoportok térbeli helyzetét, a delokalizáció lehetőségét, a molekulák planaritását tanulmányozzák. Munkánkban N,N'-diaril-cikloldiszilazánok szerkezetét vizsgáltuk röntgendiffrakcióval és NMR spektroszkópiával. Ezeket a vegyületeket eddig kevésbé tanulmányozták annak ellenére, hogy a nitrogénhez kapcsolódó arilcsoport további delokalizáció kialakítását teszi lehetővé.

Kísérleti rész

A vizsgált vegyületek képletét az 1. ábrán tüntettük fel.

A vegyületek előállítását előző publikációinkban [1–5] ismertetett módon végeztük. A röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározások kísérleti körülményei és a részletes mérési adatok szintén az idézett munkákban [1–5] olvashatók. Az NMR spektrumokat JEOL FX-100 készüléken vettük fel CDCl_3 oldatban, TMS belső standard alkalmazásával.

Eredmények, értékelés

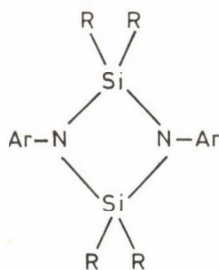
A vegyületek legfontosabb geometriai adatait az 1. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatban feltüntettük C legg és munkatársai által [6] meghatározott két diaril-cikloldiszilazán adatait is. Az I, II és V vegyületek molekuladiagramját a szénatomok számozásával a 2–4. ábrán tüntettük fel.

1. táblázat

N,N'-diaril-ciklodiszilazánok geometriai adatai

Vegyület	Ar	R	Si-N (pm)	Si...Si (pm)	N...N (pm)	NSiN ($^{\circ}$)	SiNSi ($^{\circ}$)	N-Ar (pm)	φ^a ($^{\circ}$)	Irod.
I	C ₆ H ₅	CH ₃	173,9(3) 174,9(3)	255,9(2)	237,2(5)	85,7(1)	94,3(1)	138,2(4)	5,1	1
II	o-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	173,7(2) 174,0(2)	252,6(1)	238,9(3)	86,8(2)	93,2(2)	142,2(3)	89,6	2
III	m-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	173,5(2) 173,7(2)	255,5(1)	235,2(3)	85,2(2)	94,8(2)	139,6(3)	5,6(1)	3
IV	p-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	173,6(2) 174,5(2)	255,5(1)	236,5(3)	85,6(1)	94,4(1)	139,3(3)	8,4(1)	3
V	o-ClC ₆ H ₄	CH ₃	175,6(2) 175,6(2)	258,7(1)	237,5(3)	85,1(2)	94,9(2)	138,6(4)	3,8(1)	4
VI	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	174,3(2) 174,7(2)	259,1(3)	233,9(4)	84,1(2)	95,8(2)	138,8(3)	3,5	5
	3,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	CH ₃	173,6(2) 173,7(2)	255,9	234,9	85,1(1)	94,9(1)	141,2(4)	2,1	6
	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	(CH ₃) ₃ C;F	173,2(4) 172,6(4)	250,6	238,3	87,1(2)	92,9(2)	144,7(5)	67,1	6

^a A ciklodiszilazán gyűrű és a fenilcsoportok síkjai által alkotott diéderes szög.



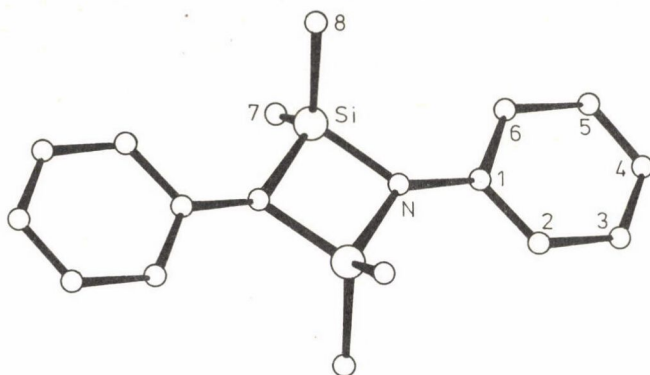
	Ar.	R
I.	C_6H_5	CH_3
II.	$o-CH_3C_6H_4$	CH_3
III.	$m-CH_3C_6H_4$	CH_3
IV.	$p-CH_3C_6H_4$	CH_3
V.	$o-ClC_6H_4$	CH_3
VI.	C_6H_5	C_6H_5

1. ábra. N,N'-diaryl-ciklodiszilazánok szerkezeti képlete

Megállapítottuk, hogy kristályos fázisban mindegyik általunk vizsgált vegyület molekulájának van szimmetriaeleme. Ez az I-V vegyületek esetén szimmetriacentrum, amely megköveteli a négytagú ciklodiszilazán gyűrű sík szerkezetét. A VI vegyületnek kétfogású szimmetriatengelye van, ettől függetlenül a négytagú gyűrű ebben a vegyületben is közel esik, a Si...Si átló mentén megtörő két fél gyűrű síkjának diéderes szöge $1,2^\circ$.

A ciklodiszilazánokban az Si-N távolságokban nincs lényeges eltérés (172,6—175,6 pm), a szögek jelentősen torzulnak a tetraéderes szöghöz képest, és a szilíciumatom nagyobb mérete miatt az NSiN szög kb. 10° -kal kisebb az SiNSi szögnél. A nemkötő Si...Si távolságok rövidebbek, az N...N távolságok alig valamivel hosszabbak az 1,3 nemkötő sugarak összegénél (310, illetve 228 pm [7]), ami delokalizáció kialakulására utal. Azt, hogy a ciklodiszilazán gyűrűben három- vagy négycentrumos delokalizált kötések alakulnak-e ki, nem lehet eldönteni.

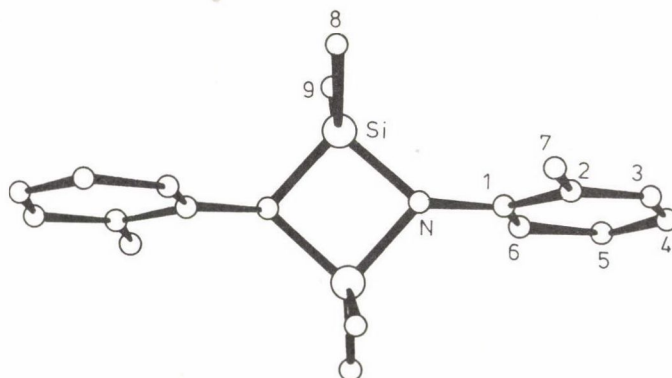
Az 1. táblázatban feltüntetett φ diéderes szög alapján látható, hogy az általunk vizsgált vegyületekben a II kivételével a fenilcsoportok közel egy síkban vannak a ciklodiszilazán gyűrű síkjával. Ez a koplanaritás kedvez a négytagú gyűrű és a fenilcsoportok közötti delokalizáció kialakulásának, amire az N-Ar kötéstávolság rövidülése is utal. A II vegyületben a fenilcso-



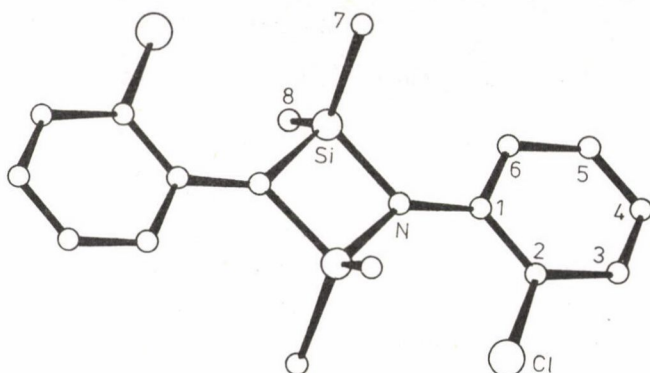
2. ábra. Az N,N'-difenil-tetrametil-ciklodiszilazán (I) molekula diagramja

port merőleges helyzetben van a négytagú gyűrű síkjához képest, nincs lehetőség a p pályák átfedésére, az N-Ar távolság megnő. Hasonlóan értelmezhetők az 1. táblázat utolsó két sorában feltüntetett vegyületek geometriai adatai is.

A várapozással ellentétben az V vegyület is koplanáris szerkezettel rendelkezik. Ebből arra következtethetünk, hogy a molekula geometriájának kialakulásában nem a sztérikus hatások az elsődlegesek, hanem az elektroneffek-



3. ábra. Az N,N'-bis-(o-tolil)-tetrametil-ciklodiszilazán (II) molekula diagramja



4. ábra. Az N,N'-bis-(o-klór-fenil)-tetrametil-ciklodiszilazán (V) molekula diagramja

tusok. Ezt igazolja többek között a 313,7 pm Si...Cl nemkötő távolság, amely klórhidas intramolekuláris kölcsönhatás kialakítását teszi lehetővé. Ez a távolság jóval rövidebb a van der Waals sugarak összegénél (390 pm). A vegyület tömegspektrumában jelentős, 38%-os intenzitással jelentkezik a $[(CH_3)_2SiCl]^+$ fragmens ion, ami szintén klórhidas szerkezetre utal. Az anilin, o-klóranilin és o-toluidin molekulákra elvégzett CNDO/2 számítások eredményei is azt mutatják, hogy a nitrogénhez kapcsolódó szénatom klórszubsztitúció esetén a legpozitívabb, ekkor van mód delokalizáció kialakulására. Atompár potenciálokkal végzett számítások [8] szerint a nemkötő taszító atom-atom kölcsönhatások összege V-ben elhanyagolható II-höz képest akkor, ha mindkét molekula koplanáris konformációban van.

Mivel az N,N'-diaryl-ciklodiszilazán molekulák nagy szimmetriájúak (minden esetben kristallográfiai szimmetriaelemmel egybeeső molekulaszimmetriájuk van), lényegesnek tartottuk megvizsgálni, hogy van-e jelentős konformációs különbség a kristályos és oldatfázis között.

Az oldat állapotú domináns konformáció vizsgálatánál abból indultunk ki, hogy a szubsztituált fenilcsoportok és a ciklodiszilazán gyűrű közötti diédres szög és a gyűrűk között létrejövő delokalizáció szoros kapcsolatban áll. A konjugáció mértékének megváltozása jól tükröződik a szubsztituált fenilgyűrűkhöz tartozó 1H - és ^{13}C -jelek kémiai eltolódásain. A jelen esetben egyszerűbben és pontosabban megmérhető ^{13}C kémiai eltolódásokat a 2. táblázatban tüntettük fel. A szubsztituált fenilgyűrűk ^{13}C NMR jeleinek kémiai

2. táblázat

N,N'-diaril-ciklodiszilazánok ^{13}C NMR kémiai eltolódásai (ppm-ben)

	I	II	III	IV	V	VI
C(1)	146,3	143,7	146,2	143,6	143,6	145,2
C(2)	117,9	131,8	118,4	117,6	122,3	119,2
C(3)	129,6	130,9	139,3	130,1	130,3	129,1
C(4)	118,4	124,9	119,1	127,4	120,3	119,1
C(5)	129,6	126,5	129,4	130,1	127,4	129,1
C(6)	117,9	121,5	114,8	117,6	119,0	119,2
Si(CH ₃) ₂	1,5	3,8	1,5	1,5	4,8	-

eltolódását jól ismert, a szubsztituenshatások additivitását feltételező empirikus számítással számítjuk [9]. A mért és számított adatok közötti eltérés (non-additivity) nagysága modellvegyületeinkben a konjugáció mértékének jellemzésül szolgálhat.

Kiindulva az I vegyület adataiból, a metilcsoport és a Cl-atom szubsztituens inkrementumainak [10] ismeretében a II-V vegyületekre várható kémiai eltolódások, valamint a mért és számított értékek közötti eltérések kiszámíthatók (3. táblázat). A mért és számított értékek különbsége nagy abban az esetben, ha a molekulán belüli delokalizáció és ebből következően a konformáció erősen különbözik az alapul választott vegyületétől. Ez tükröződik pl. II adataiban, ahol is a röntgendiffrakciós eredményekkel összhangban a domináns konformáció eltér az I-re megállapított közel koplánáris szerkezettől. Az eltérések azonban nemcsak konjugáció okozta különbségekből, hanem az o-szubsztituensek sztérikus kölcsönhatása folytán is felléphetnek o-szubsztituált rendszerekben. Ezért megvizsgáltunk két további egyszerű modellvegyületet is (o-toluidin, o-klór-anilin), ahol a mért és számított ^{13}C kémiai eltolódások [10] eltéréseért a sztérikus hatás a felelős, és kevésbé kell számítani a konjugációs állapot megváltozására. A mért és számított eltolódások közti különbség ezekben a vegyületekben — várható módon — C(1) és C(2) szénatomokon jelentkezik, és látható, hogy C(4) és C(6) jeleit a sztérikus hatás csak kis mértékben befolyásolja. A delokalizáció megváltozása azonban jelentős mértékben jelentkezhet C(4) és C(6) atomokon, ahol is ez az eltérés a II vegyületben számottevő (-6,5, ill. -3,6 ppm). Az adatok össze-

3. táblázat

Mért és számított NMR adatok közötti eltérés (non-additivity)
N,N'-diaril-ciklo-diszilazánokban és o-szubsztituált anilinokban (ppm-ben)

	II	III	IV	V	o-toluidin	o-klór-anilin
C(1)	-3,2	0,1	0,4	-3,1	0,4	-6,1
C(2)	-4,6	0,1	0,3	-1,9	-1,5	-1,6
C(3)	-0,7	0,4	0,1	0,3	0,5	-0,2
C(4)	-6,5	-0,1	0,3	0,5	2,1	1,2
C(5)	0,0	0,2	0,1	-0,4	0,8	0,4
C(6)	-3,6	0,0	0,3	-0,3	-0,2	0,1

hasonlításából következik, hogy a "perpendikuláris" konformer részvételére csak a II vegyületben kell számítani.

ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánkban N,N'-diaril-ciklo-diszilazánok szerkezetét vizsgáltuk röntgen-diffrakcióval és NMR spektroszkópiával. Megállapítottuk, hogy a vizsgált vegyületekben kristályos fázisban a II kivételével (o-tolil származék) a fenilcsoportok közel egy síkban vannak a ciklo-diszilazán gyűrű síkjával. Az NMR spektroszkópiai vizsgálataink alapján oldatfázisban a domináns konformáció megegyezik a kristályos fázisban mért szerkezetekkel.

SUMMARY

The molecular structure of N,N'-diaryl-cyclodisilazanes were investigated by X-ray diffraction and NMR spectroscopic methods. With the exception of the o-tolyl derivative, phenyl groups are coplanar with the cyclodisilazane ring in the crystalline state. NMR data indicate that the dominant conformations in the solution corresponds to those observed in the crystal structures.

IRODALOM

1. Párkányi, L., Argay, Gy., Hencsei, P., Nagy, J.: J. Organomet. Chem. 116, 299 (1976).
2. Bihátsi, L., Hencsei, P., Párkányi, L.: J. Organomet. Chem. 219, 145 (1981).
3. Szöllősy, Á., Párkányi, L., Bihátsi, L., Hencsei, P.: J. Organomet. Chem. 251, 169 (1983).
4. Párkányi, L., Szöllősy, Á., Bihátsi, L., Hencsei, P., Nagy, J.: J. Organomet. Chem. 256, 235 (1983).
5. Párkányi, L., Dunaj-Jurčo, M., Bihátsi, L., Hencsei, P.: Cryst. Struct. Commun. 9, 1049 (1980).
6. Clegg, W., Klingebiel, U., Sheldrick, G. M., Vater, N.: Z. Anorg. Allg. Chem. 482, 88 (1981).
7. Glidewell, C.: Inorg. Chim. Acta 12, 219 (1975).
8. Giglio, E.: Nature 222, 339 (1969).
9. Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., Simon, W.: Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden. Springer-Verlag, Berlin, 1981, p. C130.
10. Ewig, D. F.: Org. Magn. Reson. 12, 499 (1979).

A MALEINIMID ÉS AZ URACIL MOLEKULASZERKEZETE GÁZ-ELEKTRONDIFFRAKCIÓS
KÍSÉRLET, VALAMINT FÉLEMPIRIKUS ÉS AB INITIO KVANTUMKÉMIAI SZÁMÍTÁSOK
ALAPJÁN

HARSÁNYI LÁSZLÓ, VAJDA ERZSÉBET^{*}, FERENCZY GYÖRGY,
ROZSONDAI BÉLA^{**}

(Magyar Tudományos Akadémia, Szervetlen Kémiai Kutatólaboratórium, Budapest)

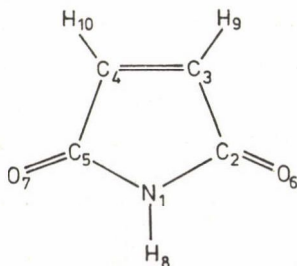
CSÁSZÁR PÁL, CSÁSZÁR ATTILA

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Elméleti Kémiai Laboratórium, Budapest)

Biológiai rendszerek tanulmányozásakor alapvető fontosságú a gyűrűs imidvegyületek szerkezetének ismerete, nemcsak a kondenzált fázisokban, hanem a szabad állapotot tükröző gázfázisban is. Ennek ellenére a közelmúltig még az olyan alpmolekulákra is, mint az öttagú gyűrűs maleinimid (1. ábra) vagy az RNS-t alkotó hatos gyűrűs pirimidin bázis, az uracil (2. ábra), csak szilárd fázisú röntgendiffrakcióval kapott szerkezeti adatokat közöl az irodalom [1, 2]. A kondenzált fázisokban a molekulák hidrogénkötésekkel kapcsolódnak egymáshoz.

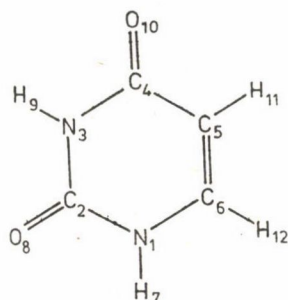
A szabad molekulák szerkezetét ezért előbb kvantumkémiai számítások segítségével közelítettük, majd elektrondiffrakciós szerkezetanalízist végeztünk (1. és 2. táblázat).

Félempirikus CNDO/2 [3, 4] és MINDO/3 [5, 6] számításainkból következtetni lehetett arra, hogy a szabad molekulák szerkezete sík, a szilárd fá-



1. ábra. A maleinimid atomjainak sorszámozása

^{*}Jelen munkahely: MTA Szerkezeti Kémiai Tanszéki Kutatócsoport (ELTE).



2. ábra. Az uracil atomjainak sorszámozása

zistól eltérő, és a delokalizáció mértéke kicsi. Ugyanakkor azt is meg kell jegyezni, hogy ezek a félempirikus számítások meglehetősen sok közelítést, elhanyagolást tartalmaznak [7, 8], s így az optimalással nyerhető $r_e^{\text{CNDO}/2}$ és $r_e^{\text{MINDO}/3}$ szerkezetek egyes paraméterei jelentősen eltérhetnek a valóságos szerkezettől. A tapasztalat azt mutatja, hogy a kötéshosszakat a CNDO/2 és — korlátozott mértékben — a MINDO/3 számítások túlbecsülhetik egyes molekulákban, míg más típusú molekulákban ugyanezek a módszerek az előbbi kötésekkel alulbecsülhetik. Megjegyzendő, hogy a MINDO/3 kötéshosszak pontosabbak,* a CNDO/2 hibái ezzel szemben szisztematikusabbak [7, 8]. A MINDO/3 és a CNDO/2 kötésszögek hibája is jelentős lehet. Ezért a félempirikus számítással kapott molekulaszervezetet össze kell vetni a kísérleti geometriával.

Az r_e szerkezet jó közelítése ab initio számításból várható. A 4-21 bázissal [9] végzett számítások során kapott elméleti r_e^{th} szerkezet eltérése r_e -től szisztematikusnak adódik, így a különféle kötéstípusokra általánosan használható empirikus korrekciós tagok adhatók meg [10]. A 4-21 bázissal számított, korrekciós tagokkal módosított ab initio kötéshosszak jó közelítéssel r_e -nek tekinthetők (1. és 2. táblázat). Ez a pontosabb számítás is a molekulák síkszerkezetét mutatta, sőt, a nitrogénatomon felvett d-függvényekkel kibővített bázissal (4-21 N^{*}) végzett számítás is ugyanerre az eredményre vezetett [11].

*Ennek oka, hogy a MINDO/3 módszer parametrizációja során nagyszámú, kísérleti úton meghatározott molekulageometriát vettek figyelembe.

1. táblázat

A maleinimid kísérleti és számított molekulaszervezete

Paraméter	ED ^a (\underline{r}_g)	Ab initio [13] ^b (\underline{r}_e)	MINDO/3 [6] (\underline{r}_e)	CNDO/2 [4] (\underline{r}_e)
Kötéshosszak (pm)				
N-C	140,9(3)	138,3 ^c	139,8	139,4
C-C	150,8(3)	150,0	150,8	145,5
C=C	134,4(4)	133,8	134,8	134,0
C=O	120,6(2)	120,4	120,3	127,1
C-H	109,1 ^d	106,6	110,1	111,2
N-H	102,0 ^d	99,9	102,4	106,1
Kötésszögek (^o)				
\sphericalangle C-N-C	112,0(2)	112,1	115,3	108,5
\sphericalangle N-C-C	106,8(2)	105,4	102,7	107,2
\sphericalangle N-C=O	123,9(3)	126,4	126,6	123,0
\sphericalangle C-C-H	114,7(13)	122,2	123,2	123,2

^a Zárójelben a becsült szórás [19].

^b Empirikusan korrigált [10] 4-21 bázisú geometria.

^c Empirikus korrekció [28] alapján. A 4-21 bázisú optimalás eredménye:

$\underline{r}_{4-21}^{\text{th}} = 139,2$ pm; megjegyzések a szövegben.

^d Rögzített értékek, $\underline{r}(\text{C-H})$ a maleinsavanhidrid [20], $\underline{r}(\text{N-H})$ az imidazol és pirrol [21] szerkezetanalízisének eredménye.

Az elektrondiffrakciós kísérleti vizsgálattal, a fentiek alapján, arra kerestük a választ, hogy a maleinimid és az uracil molekula

a) síkszerkezetű-e,

b) konjugált kötésrendszere van-e,

c) kísérleti geometriája a számításokkal mennyire közelíthető/írható le.

Több modellt állítottunk föl: a síkmodellek mellett olyan nemsík gyűrűket is vizsgáltunk, amelyekben a $\begin{array}{c} > \text{C} = \text{C} < \\ \text{X} & & \text{Y} \end{array}$ gyűrűfragmens síkszerkezetű ma-

2. táblázat

Az uracil kísérleti és számított molekulaszervezete

Paraméter	ED ^a	Ab initio	MINDO/3	CNDO/2
	(\underline{r}_g)	[14] ^b (\underline{r}_e)	[5] (\underline{r}_e)	[3] (\underline{r}_e)
Kötéshosszak (pm)				
N-C _{átlag}	139,9(6) ^d	137,3 ^c	138,5	138,3
C=O _{átlag}	121,2(3) ^d	121,0	121,4	127,8
C-C	146,2(8)	145,8	147,0	143,5
C=C	134,3(24)	134,5	135,8	134,3
C-H	107,2 ^e	107,2	110,7	111,4
N-H	100,2 ^e	100,2	103,0	106,5
Kötésszögek (^o)				
	(\underline{r}_α)			
\sphericalangle C ₂ -N ₁ -C ₆	123,2(12)	123,3	126,6	121,7
\sphericalangle N ₃ -C ₄ -C ₅	115,5(18)	113,5	111,5	115,5
\sphericalangle C ₄ -C ₅ =C ₆	119,7(21)	119,3	121,2	119,3
\sphericalangle C ₅ =C ₆ -N ₁	122,1(22)	121,8	119,6	122,4
\sphericalangle N ₁ -C ₂ =O ₈	123,8(14)	122,7	123,0	121,7
\sphericalangle C ₅ -C ₄ =O ₁₀	124,3(20)	125,8	128,5	126,5
\sphericalangle C ₆ -N ₁ -H ₇	121,0 ^f	121,0	115,8	119,5
\sphericalangle C ₄ -N ₃ -H ₉	116,1 ^f	116,1	115,6	118,1
\sphericalangle C ₆ =C ₅ -H ₁₁	122,5 ^f	122,5	119,7	121,6
\sphericalangle C ₅ =C ₆ -H ₁₂	122,8 ^f	122,8	123,8	123,8

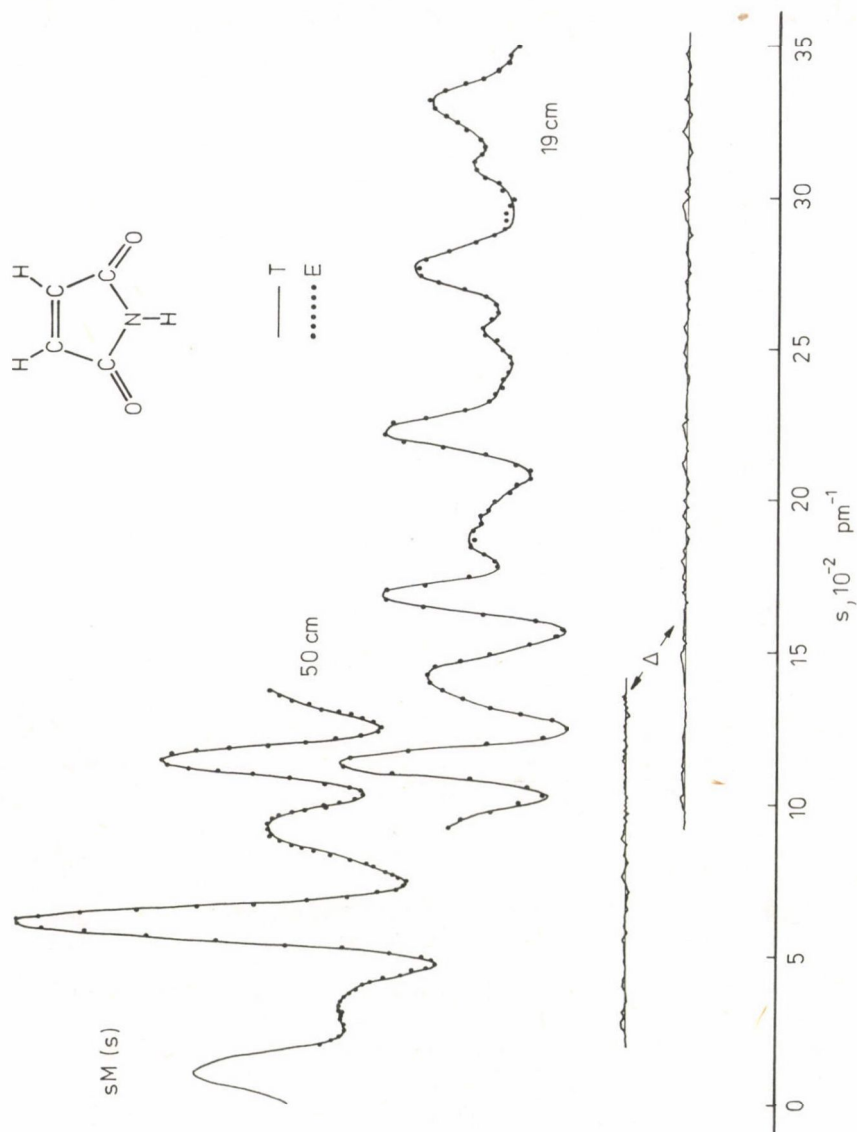
^{a-c} Ugyanaz, mint az 1. táblázatban, azzal a módosítással, hogy $\underline{r}_{th}^{4-21} = 138,3$ pm.

^d Az elektromdiffrakciós módszer csak az átlagtávolságok meghatározására képes. A különböző C-N és C=O kötéshosszak meghatározására az ab initio módszerrel számított különbségeket vettük figyelembe (vö. szöveg).

^e Rögzített (ab initio) érték.

^f A H-t tartalmazó kötésszögeket a szerkezetanalízisben az ab initio számított értékeken rögzítettük.

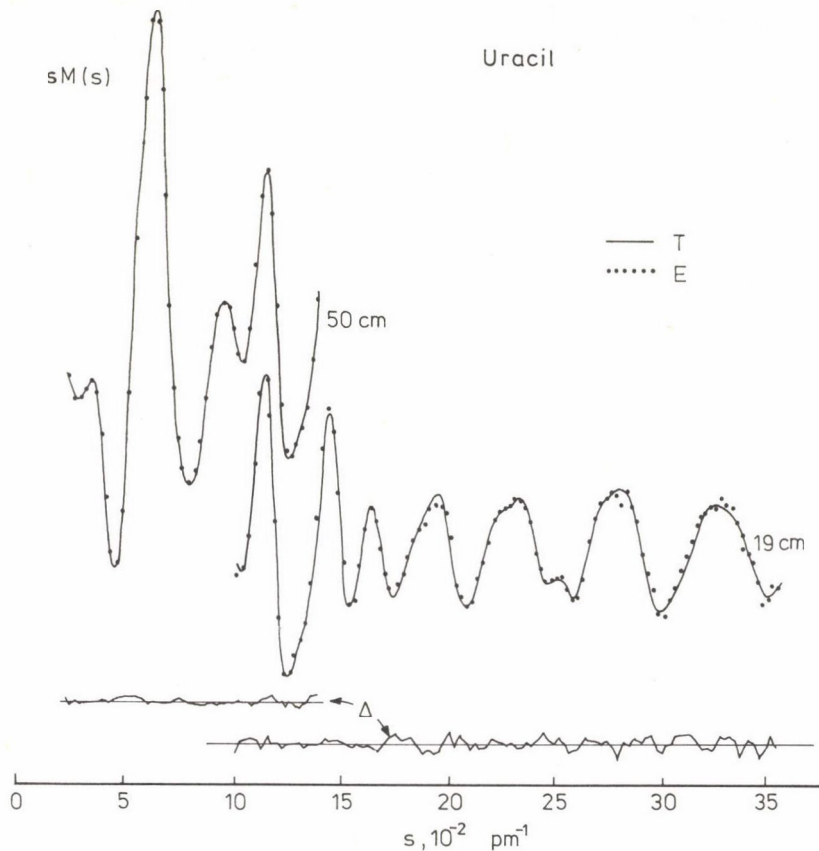
radt. Ez a maleinimidre további egy modellt ("boríték-modell", N₁ tér ki a gyűrűsíkból, vö. 1. ábra), az uracilnál két újabb modellt jelentett, utóbbi



3. ábra. A maleinimid molekuláris intenzitáseloszlása.
 Jelölés: T: elméleti, E: kísérleti görbe, Δ : különbséggörbe

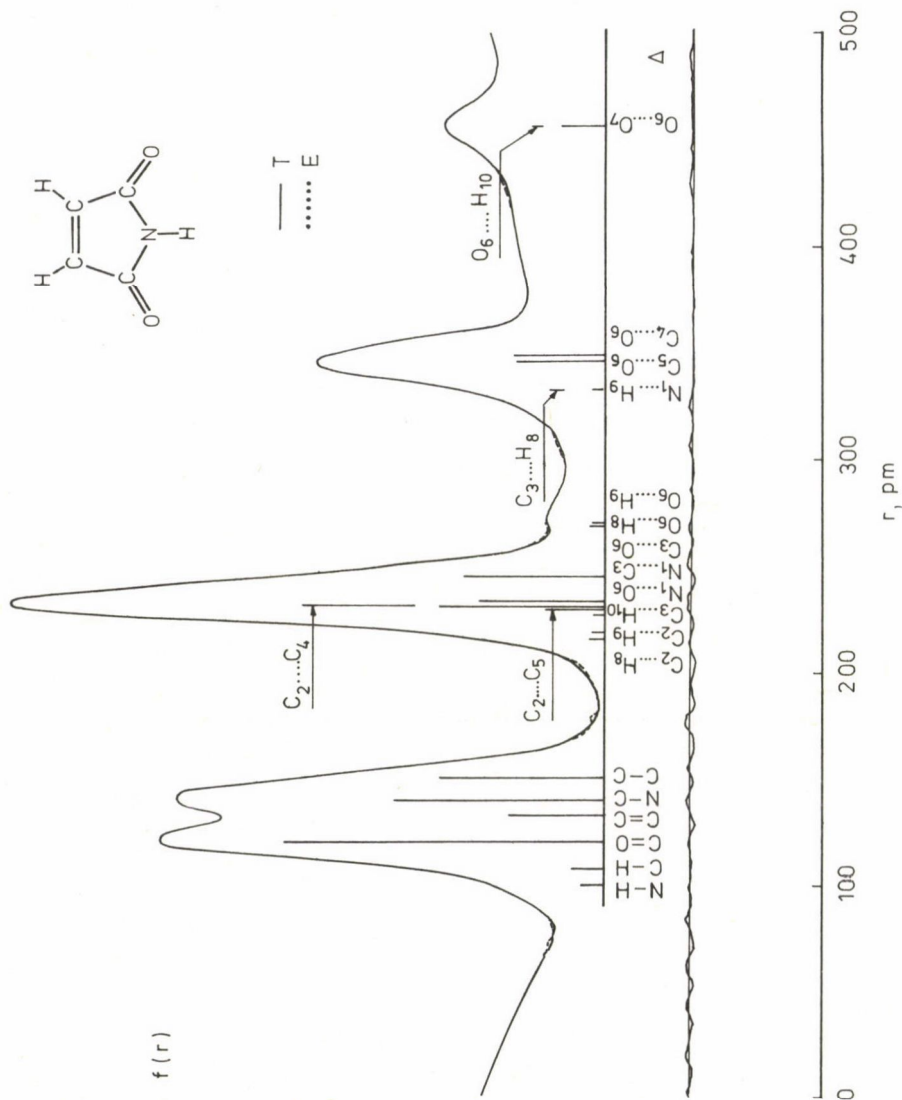
esetben a kitérített gyűrűatomok (C_2 és N_3 , vö. 2. ábra) a sík két azonos, illetve ellentétes oldalán ("félszék-modell") helyezkedtek el.

Az elektrondiffrakciós analízis is igazolta a síkszerkezetet (a molekuláris intenzitásokat a 3., 4. ábra, a radiális eloszlásokat az 5., 6. ábra

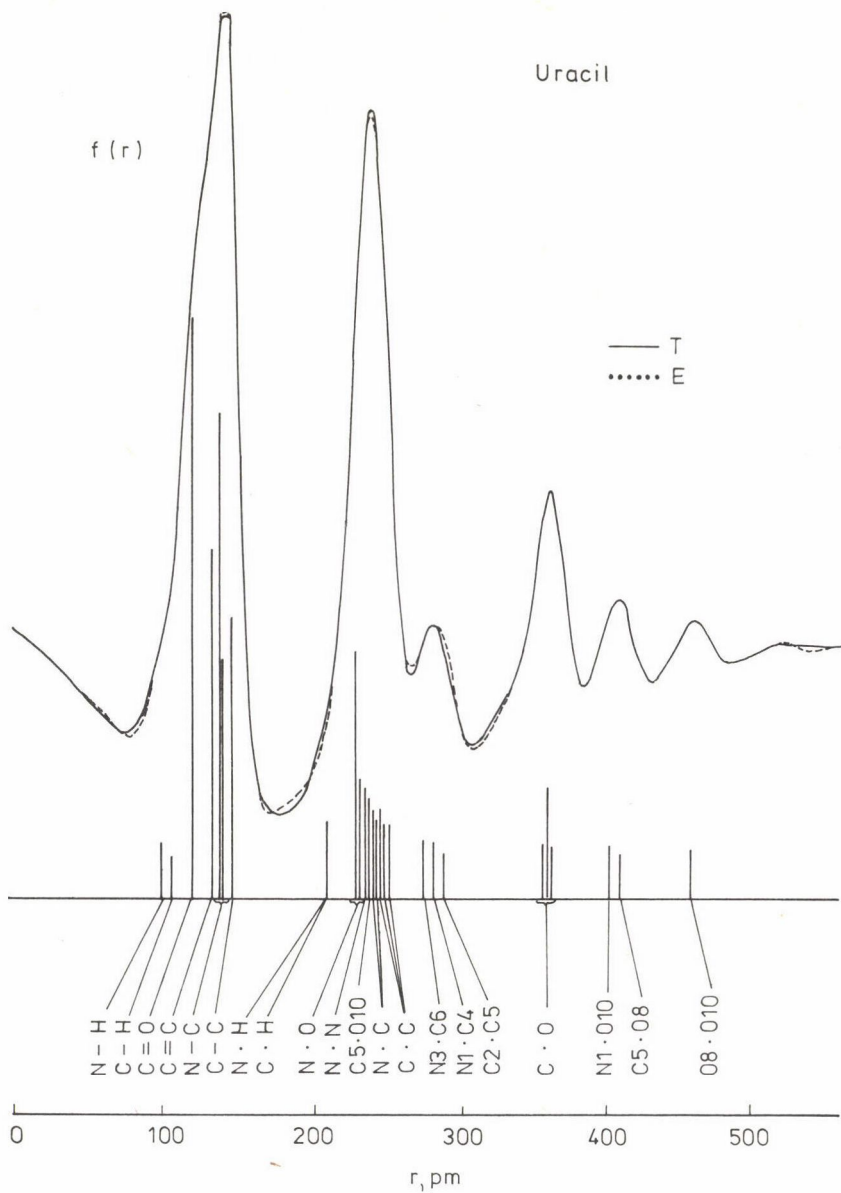


4. ábra. Az uracil molekuláris intenzitáseloszlása.
(Jelölés: vö. 3. ábra)

mutatja; a kísérleti részletek a [6, 12] dolgozatokban olvashatók). A nemsík modellek molekuláris intenzitásgörbéje nagy diéderes szögekre ($\sim 20^\circ$) egyértelműen kevésbé egyezik a kísérlettel. A síktól való kismértékű eltérés esetében a kísérleti és elméleti molekuláris intenzitásgörbék legkisebb négyzetes egyezése jó, és a diéderes szögek szórása a szög nagyságával összemérhetőnek adódik. A maleinimid vizsgálata során további támponthez juthatunk a radiális eloszlásgörbéből. A borítékmodellben ugyanis az $O=C<$ síkszerkezete miatt a két oxigénatom közelebb kerül egymáshoz, mint a síkbeli nemkötő $\underline{r}(0\dots 0)$, így az elméleti radiális eloszlásgörbén az $0\dots 0$ kölcsönhatásnak



5. ábra. A maleinimid radiális eloszlásgörbéje. (Jelölés: vö. 3. ábra)



6. ábra. Az uracil radiális eloszlásgörbéje.
(Jelölés: vö. 3. ábra)

megfelelő csúcs is eltolódik. Az egyezés annál rosszabbnak bizonyult, minél nagyobb volt az eltérés a borítékmodellben a síkszerkezettől. Az uracil sík-

szerkezete pusztán az elektrondiffrakciós kísérlet alapján nem dönthető el egyértelműen: a síktól (azonos irányban) való eltérést jellemző diéderes szögek $\sim 10^0$ -os értékéig a modell még jól egyezett a kísérlettel. Ugyanakkor a síkszerkezet mellett szólnak a merőleges rezgési korrekciók kis értékei [12] és az ab initio 4-21 N* bázissal végzett számítások [11]; a számítások eredményének a kísérlet nem mond ellent.

Közvetett támpontunk van a síkszerkezet bizonyítására a 4-21 bázissal végzett ab initio erőállandó-számítás alapján is. A maleinimid kölcsönhatási erőállandói azt mutatják, hogy az 0...0 kölcsönhatás a nitrogénen keresztül és nem a C-C-C-C gyűrűfragmensben valósul meg [6, 13], a síkban stabilizálva a N-atomot. Az uracil gyűrűben a nem elhanyagolhatóan kis kölcsönhatási erőállandók utalnak a konjugációra és így a gyűrű sík szerkezetére [12, 14].

Elvileg a tautomerizációs lehetőség miatt, az uracilmolekula potenciálisan képes a pirimidinhez hasonló aromás rendszert alkotni (dienol-tautomer). Infravörös spektroszkópiai adatok alapján azonban megállapították, hogy gőzfázisban a diketo-alak a stabilis [15, 16]. A diketo-tautomer delokalizációfokára a 3. táblázat utal. Az összehasonlításban a maleinimid és az uracil C-C (150,8, illetve 146,2 pm) és C=C (134,8, illetve 134,5 pm) kísérleti kötэшosszait egyrészt az aromás pirimidinéhez (139,4 pm) és pirroléhoz (138,0 pm), másrészt a lokalizált kötést tartalmazó ciklohexánéhoz ($\underline{r}(\text{C-C})$: 153,6 pm) és ciklohexénéhoz ($\underline{r}(\text{C=C})$: 133,4 pm) viszonyítjuk. A két modellvegyület C-N kötэшossza (140,9, illetve 139,9 pm) egyfelől az aromás pirimidinéhez (134,1 pm) és pirroléhoz (137,0 pm), valamint a nem konjugált piperazinéhoz (146,7 pm) vagy metilaminéhoz (146,5 pm) viszonyítva tájékoztat a delokalizáció mértékéről. Megállapítható, hogy a delokalizáció-fok az uracilban és a maleinimidben kicsi, de nem elhanyagolható; az uracilban a maleinimidhez képest valamivel nagyobb.

Mind az ab initio szintű [13, 14], mind a félempirikus szintű erőállandó-számítások alátámasztják, hogy az uracilgyűrűben nagyobb mértékű a delokalizáció, mint a maleinimid gyűrűjében.

Az 1. és 2. táblázat tájékoztat arról is, hogy számítással mennyire becsülhető jól a molekulaszervezet. Látható, hogy a legmegfelelőbb az ab initio (4-21 bázisú) számítási eljárás. Ekkor a számított és az elektrondiffrakciós kísérletből meghatározott kötэшosszak az $\underline{r}(\text{CN})$ kivételével jól egyeznek. Hangsúlyozandó, hogy a számítási eljárásban a 4-21 bázissal optimált kötэшosszakokat a [10] irodalmi hivatkozásban szereplő empirikus tagokkal korrigáltuk, kivéve az $\underline{r}(\text{CN})$ kötést, amelynek korrekciós tagja N-tartal-

3. táblázat

A maleinimid, az uracil és néhány egyéb molekula jellemző
kötéshosszai (pm)^a

Molekula	C-C	C=C	N-C	C=O	Irodalom
Maleinimid	150,8(3)	134,4(4)	140,9(3)	120,6(2)	jelen munka
Uracil	146,2(8)	134,3(24)	139,9 ^b	121,2 ^b	jelen munka
Pirrol	142,9(2) ^c	138,0(3) ^c	137,0(3) ^c	-	21
Pirimidin	139,4(2) ^c	139,2(2) ^c	134,1(2) ^c	-	22
Borostyánkősav- anhidrid	151,1(4) 153,6 ^d	-	-	119,1(2)	23
Ciklohexán	153,6(2)	-	-	-	24
Ciklohexén	151,5 ^{e,b}	133,4(6) ^e	-	-	25
Piperazin	154,0(8)	-	146,7(4)	-	26
Metilamin	-	-	146,5(2)	-	27

^a Elektrodiffrakciós szerkezetek (\underline{r}_g).

^b Átlagértékek (vö. 2. táblázat).

^c Aromás kötés.

^d (-H₂)C-C(H₂-) kötés, feltételezett érték.

^e \underline{r}_a szerkezet.

mú alifás vegyületekre végzett számításból származott [28]. Az eredmények tükrében a [28] hivatkozásból származó $\Delta \underline{r}(\text{CN})$ korrekciós tag általános alkalmazhatósága vitatható: az optimálással közvetlenül kapható és az 1. és 2. táblázat lábjegyzetében feltüntetett $\underline{r}_{\text{th}}^{4-21}(\text{CN})$ elméleti kötéshosszak korrekció nélkül sokkal jobban közelítik a megfelelő \underline{r}_g kötéshosszakokat. Nemcsak a jelen eredmény, hanem más szerzők [29, 30] vizsgálatai is azt mutatják, hogy a C-N kötéshosszak korrekciós tagja erősen függ a C és N atom szubsztituenseitől és a molekulán belüli egyéb kötéseinek jellegétől (a korrekciós tagok jelentősen eltérhetnek pl. egyszerű alifás vegyületben és annak oxo-származékában [29, 30]). Úgy tűnik, hogy az $\underline{r}(\text{C-N})$ kötés additív korrekciós tagja nem egy általánosan megadható érték, az a kötés jellegétől is függ: ezeknek

a korrekciós tagoknak a pontos meghatározásához több vegyületre végzett, az eddigieknél részletesebb vizsgálat szükséges. Megjegyzendő, hogy addig is, első közelítésként, a [10] irodalomban a C-C kötéskorrekciókra megadott empirikus képlet a C-N kötésekre is sikeresen alkalmazható (a maleinimid és uracil esetében is).

Ki kell emelni továbbá, hogy a MINDO/3 kötéshosszak egyezése a kísérlettel jobb, mint a CNDO/2-vel számított kötéshosszaké. Pontosabb kötésszögeket azonban az utóbbi számítás szolgáltat.

A kísérleti módszer (gáz-elektrondiffrakció) és az elméleti számítások eredményeit összevetve, elmondható, hogy külön-külön alkalmazva mindkettőnek vannak korlátai. A kísérlettel megbízhatóan a nehézatomok távolságát tudjuk megadni, szimmetrikus molekulákban, nem túl sok hasonló atompár-távolság esetében. A kísérleti módszer alkalmazhatóságának határát jól példázza az uracil esete, amikor is a négy alig különböző $r(C-N)$ és a két igen közeli $r(C=O)$ különbségeinek meghatározásakor a távolságkülönbségekkel azonos nagyságrendű szórást tapasztaltunk. A könnyű atomok okozta bizonytalanságot jól példázza a χ_{CCH} a maleinimidben, amely jelentősen különbözik a várt értéktől (1. táblázat). Ami a számításokat illeti, a molekulaszervezeti paraméterek becsült értékeiben az integrálok számításakor alkalmazott közelítések vagy az integrálok helyettesítése empirikus értékekkel okozhat bizonytalanságot.

Több szerző javasolja többféle kísérleti módszer kombinálását a molekulák szerkezetének felderítésében [17, 18]. Az uracil esetében legkézenfekvőbbnek a kvantumkémiai számítások és az elektrondiffrakció együttes alkalmazása látszott, egyéb gázfázisú kísérleti szerkezetvizsgálatok hiányában. Ismeretes, hogy a kvantumkémiai számítások elsősorban a kötéshossz-különbségeket képesek megfelelően megadni. Ezek — a felhasznált három számítási eljárás közül — a korrigált, 4-21 bázisú ab initio számítással a legmegbízhatóbbak [10]. A kötéshossz-különbségek vizsgálata az uracil négy CN és két C=O kötésére fontos, mert az elektrondiffrakció csak ezek átlagértékét szolgáltatja. Az ab initio $\Delta r(CN)$ és $\Delta r(C=O)$ kötéskülönbségek, mint az elektrondiffrakciós analízis rögzített paraméterei, jól felhasználhatónak bizonyultak. Így az r_g kötéshosszak (vö. [12, 14]): $r(C_6-N_1)$ 139,6; $r(N_1-C_2)$ 139,5; $r(C_2-N_3)$ 139,1; $r(N_3-C_4)$ 141,5; $r(C_2=O_8)$ 121,2 és $r(C_4=O_{10})$ 121,1 pm. Megjegyzendő, hogy a MINDO/3 kötéshossz-különbségek alkalmazása az előbbinél kevésbé jó eredményt hozott.

A két molekula szerkezetanalízise, nevezetesen például a molekulák planaritásának, egyes könnyű atomokat is tartalmazó kötésszögeinek és az egy-

mástól kismértékben különböző kötéshosszainak vizsgálata azt bizonyítja, hogy az elektrondiffrakció és az ab initio szintű geometria-optimalás sikeresen kapcsolható össze, kombinálásuk a molekulaszervezet pontosabb megismeréséhez vezethet.

ÖSSZEFOGLALÁS

A jelen dolgozat a maleinimid és az uracil gáz-elektrondiffrakciós analíziséből származó és különböző kvantumkémiai számításokkal (CNDO/2, MINDO/3, 4-21 bázisú ab initio) végzett geometria-optimalásból meghatározott molekulaszervezetét tárgyalja. A kísérletből egyértelműen meghatározható volt a gyűrű síkszerkezete és a nehéz atomok távolsága a maleinimid esetében. Az uracil analízisében a kísérleti vizsgálat a C-N és C=O kötéshosszaknak csak átlagértékeit eredményezte és azt tudta igazolni, hogy a sík gyűrű feltételezése összhangban van az elektrondiffrakciós szórásképpel. Az uracil gyűrű síkszerkezetét a polarizációs függvényekkel végzett ab initio geometria-optimalás, továbbá a megfelelő ab initio kölcsönhatási erőállandók bizonyítják. A különböző C-N, illetve C=O kötéshosszak ab initio módszerrel számított különbségeinek figyelembevétele az elektrondiffrakciós analízisben az uracilmolekula kötéshosszainak pontosabb értékeit szolgáltatja.

Az itt tárgyalt két gyűrűs molekula szerkezeti paramétereinek becslésekor az ab initio számítás mellett figyelemre méltó a szemiempirikus MINDO/3 számítással meghatározott geometria pontossága is.

SUMMARY

A study on the molecular structures of maleimide and uracil as obtained by gas-phase electron diffraction analyses and geometry optimizations at various quantum chemical levels (CNDO/2, MINDO/3 and 4-21 basis ab initio) is presented. Ring planarity and heavy atom bond distances could be unambiguously determined for maleimide from the experiment. As for uracil, the experimental study resulted in average bond distances for $r(\text{C-N})$ and $r(\text{C=O})$. The assumption of a planar structure proved to be in accordance with the electron diffraction patterns. Planarity of the uracil ring is confirmed by an ab initio geometry optimization with the inclusion of polarization functions and further by ab initio interaction force constants. If differences between various $r(\text{C-N})$, resp. $r(\text{C=O})$ as calculated ab initio are introduced in the electron diffraction analysis, more accurate bond distances can be obtained.

Besides ab initio, the geometry by the semiempirical MINDO/3 is worth of consideration in the prediction of structural parameters of the present two molecules.

IRODALOM

1. Stewart, R. F., Jensen, L. H.: Acta Cryst. 23, 1102 (1967).
2. Seres, J., Náray-Szabó, G., Simon, K., Daróczi-Csaba, K., Szilágyi, I., Párkányi, L.: Tetrahedron 37, 1565 (1981).
3. Harsányi, L., Császár, P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 111, 351 (1982).
4. Harsányi, L., Császár, P., Fogarasi, G., Horváth, G., Szilágyi, I.: J. Mol. Struct. (Theochem.) 104, 79 (1983).
5. Harsányi, L., Császár, A., Császár, P.: J. Mol. Struct. (Theochem.) 137, 207 (1986).
6. Harsányi, L., Vajda, E., Hargittai, I.: J. Mol. Struct. 129, 315 (1985).
7. Harsányi L.: Magy. Fiz. Folyóirat 32, 485 (1984) és a benne lévő hivatkozások.
8. Császár A.: Egyetemi doktori értekezés, ELTE, Budapest, 1984.
9. Pulay, P.: Theor. Chim. Acta 50, 299 (1979).
10. Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F., Boggs, J. E.: J. Am. Chem. Soc. 101, 2550 (1979).
11. Boggs, J. E.: személyes közlés.
12. Ferenczy, Gy., Harsányi, L., Rozsondai, B., Hargittai, I.: J. Mol. Struct. 140, 71 (1986).
13. Császár, P., Császár, A., Harsányi, L., Boggs, J. E.: J. Mol. Struct. (Theochem.) 136, 323 (1986).
14. Harsányi, L., Császár, P., Császár, A., Boggs, J. E.: Int. J. Quant. Chem. 29, 799 (1986).
15. Nowak, M. J., Szczepaniak, K., Barski, A., Shugar, D.: Z. Naturforsch. 33c, 876 (1978).
16. Bencivenni, L.: személyes közlés.
17. Bastiansen, O.: Kém. Közlem. 59, 109 (1983).
18. Miljhoff, F. C.: Kém. Közlem. 57, 99 (1982).
19. Hargittai, M., Hargittai, I.: J. Chem. Phys. 59, 2513 (1973).
20. Hilderbrandt, R. L., Peixoto, E. M. A.: J. Mol. Struct. 12, 31 (1972).
21. Ching, J. F., Kratus, M. T.: Acta Cryst. A28, S206 (1972).
22. Fernholt, L., Rømming, C.: Acta Chem. Scand., A32, 271 (1978).
23. Brendhaugen, K., Kolderup-Fikke, M., Seip, H. M.: Acta Chem. Scand. 27, 1101 (1973).
24. Bastiansen, O., Fernholt, L., Seip, H. M., Kambara, H., Kuchitsu, K.: J. Mol. Struct. 18, 163 (1973).
25. Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Ed.-in-Chief: K.-H. Hellwege. Group II, Vol. 7., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976.

26. Yokozeki, A., Kuchitsu, K.: Bull. Chem. Soc. Japan 44, 2352 (1971).
27. Higginbotham, H. K., Bartell, L. S.: J. Chem. Phys. 42, 1131 (1965).
28. Fogarasi, G., Pulay, P., Török, F., Boggs, J. E.: J. Mol. Struct. 57, 259 (1979).
29. Schaefer, L., Van Alsenoy, C., Scarsdale, J. N.: J. Mol. Struct. (Theochem.) 86, 349 (1982).
30. Schaefer, L.: J. Mol. Struct. 100, 51 (1983).

A p-DICIANO-BENZOL ÉS A p-DIIZOCIANO-BENZOL MOLEKULASZERKEZETE
GÁZ- ÉS SZILÁRD FÁZISBAN*

SCHULTZ GYÖRGY**
a kémiai tudomány kandidátusa

(Magyar Tudományos Akadémia Szervetlen Kémiai Kutatólaboratóriuma,
Szerkezetkutató Osztály, Budapest)

Az elmúlt évek során a Szervetlen Kémiai Kutatólaboratóriumban a különböző szubsztituensek által előidézett szerkezeti változásokat tanulmányoztuk benzolszármazékokban. Vizsgálataink során kimutattuk, hogy az elektrondiffrakciós szerkezetvizsgáló módszer alkalmas a benzolgyűrű torzulásainak meghatározására monoszubsztituált, szimmetrikusan 1,4-diszubsztituált és 1,3,5-triszubsztituált benzolszármazékokban (ld. [1] és az ott található további hivatkozásokat). E vizsgálataink kapcsolódtak a hasonló célból más módszerekkel végzett vizsgálatokhoz. Gázfázisban mikrohullámú spektroszkópai módszerrel meghatározták különböző laboratóriumokban néhány fontos monoszubsztituált benzolszármazék részleges vagy teljes helyettesítési szerkezetét (ld. [2] és az ott található további hivatkozásokat). NMR módszerrel, első sorban Diehl és munkatársai, nematikus fázisban meghatározták mono- és diszubsztituált benzolszármazékok teljes r_{α} szerkezetét (ld. pl. [3, 4]). Természetesen a legtöbb kísérleti adat a röntgendiffrakciós vizsgálatokból származik, ezek eredményeit rendszerezték és értelmezték [5]. Újabbban a megnövekedett pontosságú kvantumkémiai ab initio számítások egészítik ki a kísérleti adatokat [6, 7].

A jelen dolgozatban a p-diciano benzol és a p-diizociano-benzol elektrondiffrakciós és röntgendiffrakciós vizsgálatának eredményéről számolunk be [8, 9]. A vizsgálatok célja kis szerkezeti változások kimutatása (a benzolgyűrű kötésszögeinek a szabályos értéktől való egy-két fokos és a gyűrű kötéshosszainak egymástól való néhány tized pm eltérése), amelyek a kísérleti módszerek teljesítőképességének határán vannak. A kapott eredmények

*Az ismertetésre kerülő vizsgálatokhoz az elektrondiffrakciós kísérletek Budapesten, a röntgendiffrakciós kísérletek Rómában készültek.

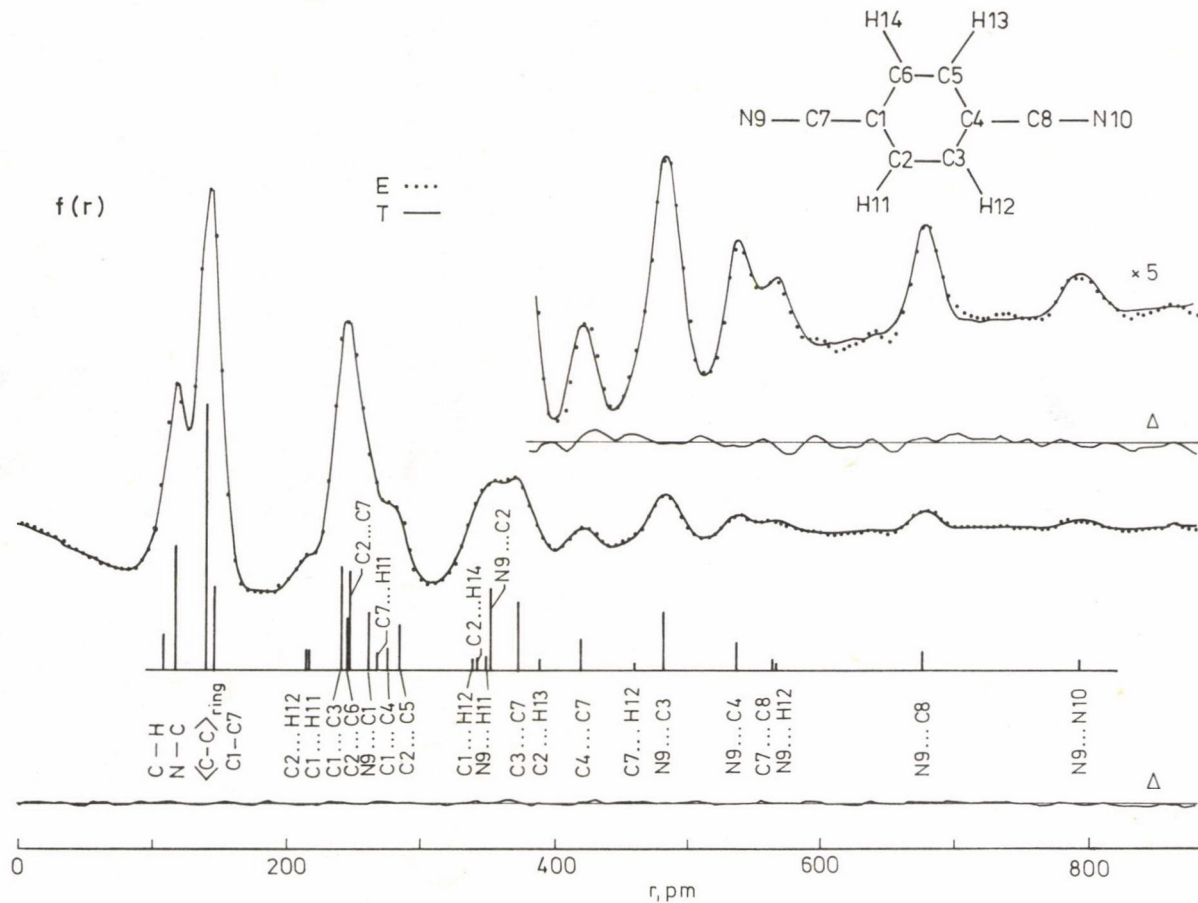
**Jelen munkahely: MTA Szerkezeti Kémiai Tanszéki Kutatócsoportja (ELTE), Budapest.

meobízhatóságát növeli több kísérleti módszerrel való alátámasztásuk. Az elektrondiffrakciós és a röntgendiffrakciós szerkezeti adatok összevetése azonban óvatosságot igényel: az elektrondiffrakció a mag-mag távolságról ad felvilágosítást a szabad molekulában, a röntgendiffrakció az atomok körüli töltéeloszlások középpontja közötti távolságot adja meg a kristályos anyagban. Minél inkább eltér a mag körüli töltéeloszlás a gömbszimmetriától, várhatóan annál inkább eltér egymástól az elektrondiffrakciós és röntgendiffrakciós atomtávolság. Az elektrondiffrakciós módszerrel az egymáshoz közel eső kötéshosszak átlagértéke és a kötésszögek pontosan meghatározhatók, de a kötéshosszak közötti kis különbségek meghatározása gyakran nem lehetséges. A röntgendiffrakcióval a kötésszögek és a kötéshosszak közötti kis különbségek is jól meghatározhatók. A kétféle vizsgálat eredményeinek kritikus összevetése lehetőséget adhat arra, hogy tanulmányozzuk a kristályrács hatását a molekula geometriájára.

A p-diciano-benzol vizsgálata [8]

A p-diciano-benzol molekula elektrondiffrakciós felvétele 195 °C fűvóka hőmérsékleten készült. A kapott kísérleti és elméleti radiális eloszlásfüggvényeket az 1. ábrán mutatjuk be. A radiális eloszlás viszonylag sok csúcspot tartalmaz, ez elősegítette a molekula geometriájának teljesebb felderítését. A szerkezetanalízis során feltettük, hogy a molekula D_{2h} szimmetriájú. A meghatározott szerkezetet a 2. ábrán mutatjuk be. A kapott szerkezet legfontosabb jellegzetessége az α szög megnövekedése (120°-hoz képest) és ennek következtében a gyűrű összehúzódása a C1...C4 tengely mentén. E szögdeformáció a CN szubsztituens σ -elektronsűrűséget elvonó hatásával értelmezhető [5]. Az elektrondiffrakciós vizsgálat fontos eredménye, hogy négy távolságra (N9...C1, N9...C3, N9...C8, N9...N10) lehetett kimutatni a belső rezgések miatt létrejövő rövidülést (shrinkage-effektus). A meghatározott rövidülések értéke 3σ és 8σ közé esett. A shrinkage-effektus elhanyagolása jelentősen rontotta a finomítást jellemző R-faktort, de a gyűrű α szögének csak kis (0,3°) csökkenését idézte elő.

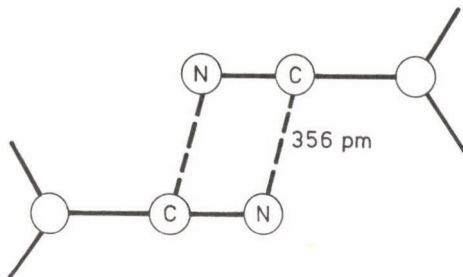
A röntgendiffrakciós kísérlet szobahőmérsékleten készült. A legkisebb négyzetes finomítást két változatban végeztük el. A "konvencionális" finomítás során tekintetbe vettük a teljes szórási szögtartományban kapott adatokat (itt egy meghatározott paraméterre 15 kísérleti adat jutott). A "nagy θ " finomításban csak a nagy szórásszög tartományba eső adatokat vettük te-



1. ábra. A p-diciano-benzol kísérleti (...) és elméleti (—) radiális eloszlásfüggvénye, valamint különbségük (kísérleti — elméleti). A fontosabb távolságok helyét jelöltük



ED		RD	
(a)		(b)	(c)
122,1 ± 0.1	α (°)	121,6 (1)	121,2 (1)
139,7 ± 0.3	⟨C=C⟩, pm	139,3 (1)	138,8 (1)
145,4 ± 0.5	C-CN, pm	144,2 (2)	144,1 (1)
116,7 ± 0.2	C≡N, pm	114,9 (2)	114,5 (2)



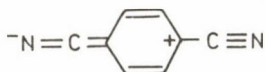
2. ábra. A p-diciano-benzol molekula geometriai paraméterei (a) elektrondiffrakció, r_0 kötéshosszak; (b) röntgendiffrakció, "nagy θ " finomítás; (c) röntgendiffrakció, "konvencionális" finomítás. A kötéshosszak pm-ben, a szögek fokokban szerepelnek. Az elektrondiffrakciós adatok mellett a teljes becsült hiba [8], a röntgendiffrakciós adatok mellett kerek zárójelben a legkisebb négyzetes finomítás alapján számított szórás áll. Az ábrán sematikusan feltüntettük két szomszédos molekula helyzetét a kristályrácsban

kintetbe ($0,55 \text{ \AA}^{-1} < \sin\theta/\lambda < 0,81 \text{ \AA}^{-1}$, ahol λ a röntgensugárzás hullámhossza). Ez esetben az egy finomított paraméterre eső adatok száma 9,5 volt. A kétféle finomítás eredményét is a 2. ábrán tüntettük fel. Mivel a szórás-szög növekedésével a külső elektronok járuléka a teljes szórt intenzitáshoz gyorsan csökken, várható, hogy a "nagy θ " finomítás eredménye közelebb van az elektrondiffrakciós finomítás eredményéhez, mint a teljes mért szórási szögtartományt tekintetbe vevő "konvencionális" finomításé.

Mind az elektrondiffrakció, mind a röntgendiffrakció kimutatta a gyűrű α szögének növekedését 120° -hoz képest, azonban a röntgendiffrakciós érték, a "nagy θ " is, kisebb, mint az elektrondiffrakciós. Feltételezve a para-

helyzetű CN-csoportok által előidézett szögdeformációk additivitását, a ciano-benzol mikrohullámú r_g szerkezetének ismeretében [10] a p-diciano-benzolban az elektrondiffrakciós értékhez közel álló $121,9^{\circ}$ -ot várunk. A röntgendiffrakciós és elektrondiffrakciós érték eltérésének egy lehetséges magyarázata a következő. A p-diciano-benzol molekulák a kristályban párhuzamosan, rétegekben helyezkednek el. A rétegek egymáshoz képest el vannak csúsztatva, úgy, hogy a szomszédos CN-csoportok antiparalel helyzetűek (2. ábra). A részletesebb kép szerint egy adott CN-csoportnak három antiparalel és két paralel irányítású CN szomszédja van. Ezek az intermolekuláris kölcsönhatások összességükben csökkentik a CN-csoport hatását az α szög deformációjára. Feltehetően a CN-csoportok közötti kölcsönhatások felelősek a p-diciano-benzol magas olvadáspontjáért ($223-226^{\circ}\text{C}$) is.

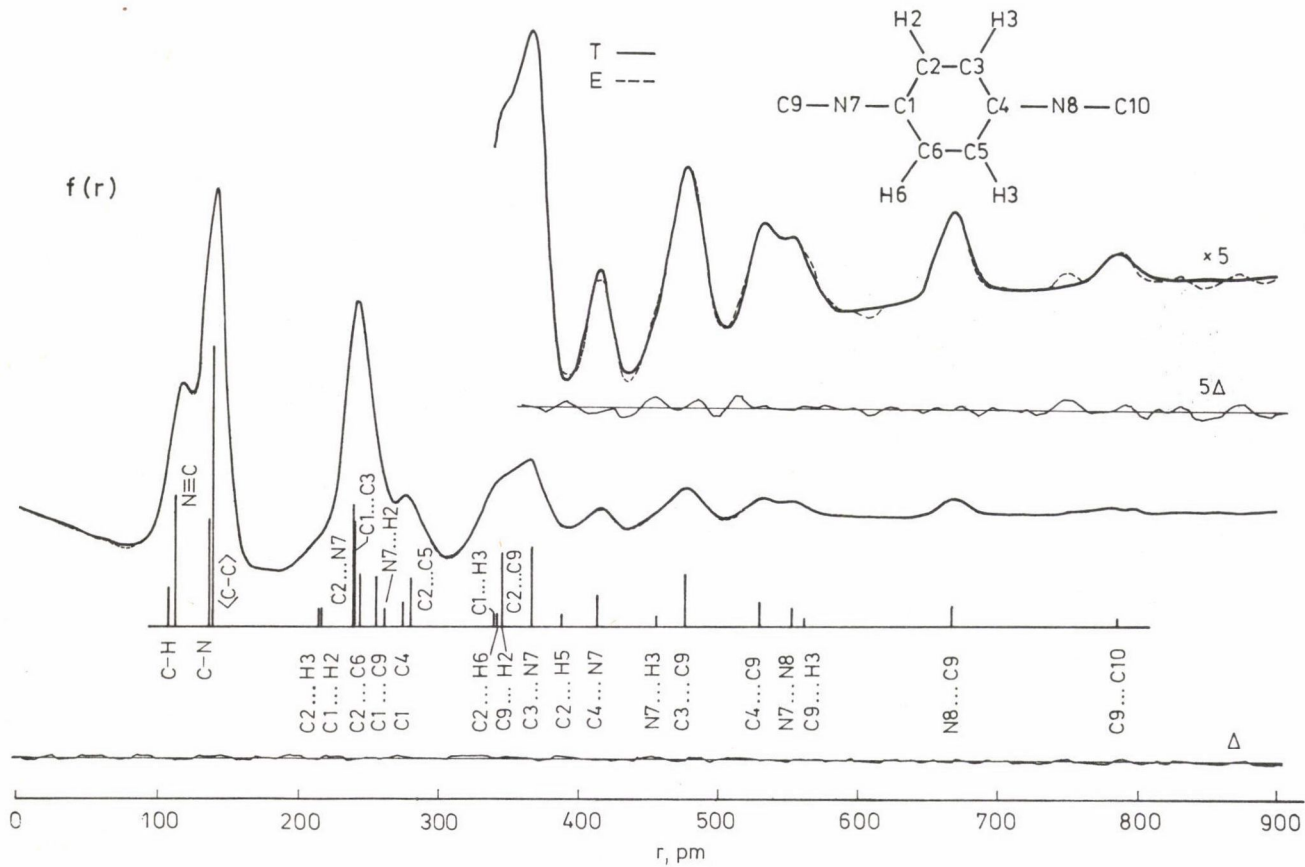
Mind az elektrondiffrakciós, mind a két röntgendiffrakciós szerkezetfinomítás jelezte a benzolgyűrű centrális C-C kötéshosszának rövidülését a szélső kötéshosszakhoz képest. Ez a rövidülés valószínűleg a



kanonikus forma járulékaként adódik.

Az átlagos C-C kötéshossz a gyűrűben az elektrondiffrakciós vizsgálatból hosszabbnak adódott, mint a röntgendiffrakciós érték, bár a "nagy θ " finomítás a különbséget csökkentette és a librációs korrekció alkalmazása esetén a különbség eltűnik. Jól ismert tapasztalati tény, hogy a benzolgyűrű kötéshosszainak "konvencionális" finomítással nyert röntgendiffrakciós értéke kisebb, mint az elektrondiffrakciós vagy a mikrohullámú érték. A fenti eredmények arra utalnak, hogy ez a különbség részben a szénatomok körüli töltéseloszlás középpont felé való eltolódásából, részben a librációs mozgásból adódik.

A C≡N kötéshossz (mag-mag távolság) elektrondiffrakcióval nagyon pontosan határozható meg. Röntgendiffrakció esetén, bár a C≡N kötéshosszra kapott szórás azonos az elektrondiffrakciós mérés becsült hibájával, ez nem teljesül: egyrészt az N9 atom termikus mozgása nagyobb amplitúdójú, mint a C7 atomé, ez a C7≡N9 kötéstávolság látszólagos csökkenését idézi elő az N9 atom körüli töltéseloszlás deformációja miatt. Másrészt, még akkor is, ha az N9 atom termikus mozgásától eltekintünk, az N9 atom körüli elektronsűrűség középpontja eltérhet a mag helyzetétől a hármas kötés és a magános elektronpár



3. ábra. A *p*-diizociano-benzol molekula kísérleti (...) és elméleti (—) radiális eloszlásfüggvénye, valamint különbségük (kísérleti – elméleti). A fontosabb távolságok helyét az ábrán jelöltük

jelenléte miatt. A hármaskötés hatása a "nagy θ " finomításnál eltűnik, nem tűnik el azonban a magános elektronpár hatása. A mondottakkal összhangban van, hogy a C \equiv N kötéshossz a "nagy θ " finomítás esetében közelebb van az elektron-diffrakciós értékhez, mint "konvencionális" finomítás esetében. A C \equiv N kötéshossz ciano-benzolban a mikrohullámú mérés alapján $115,81 \pm 0,02$ pm (r_s érték) kielégítően egyezik a p-diciano-benzolban meghatározott elektron-diffrakciós értékkel, tekintetbe véve, hogy r_s és r_g értékeket hasonlítunk össze.

A C-CN kötéshossz elektron-diffrakcióval viszonylag csak pontatlanul határozható meg, értéke azonban kielégítően egyezik a ciano-benzolban a megfelelő kötéshosszra meghatározott mikrohullámú értékkel ($r_s = 145,09 \pm 0,06$ pm) [10]. A "konvencionális" röntgen-diffrakciós érték 144,1 pm, a "nagy θ " érték valamivel nagyobb, 144,2 pm.

A részletesebb elemzés szerint az $r(C1-C7)$ és $r(C\equiv N)$ kötéshosszak elektron-diffrakciós és röntgen-diffrakciós értékeinek eltérése nem a librációs mozgás, hanem elsősorban a belső mozgás következménye [8].

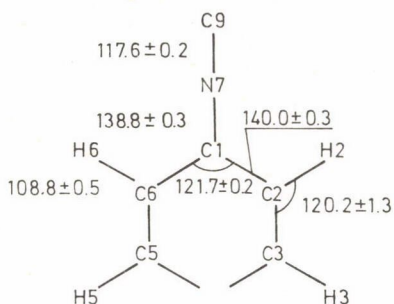
A C-H kötéshosszak mind röntgen-diffrakciós, mind elektron-diffrakciós módszerrel csak pontatlanul határozhatók meg. Általános tapasztalat, hogy a röntgen-diffrakciós értékek kisebbnek adódnak.

A p-diizociano-benzol vizsgálata [9]

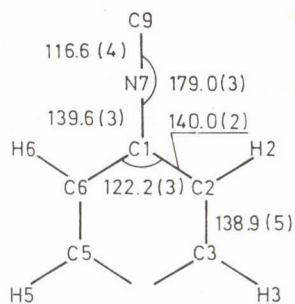
A p-diizociano-benzol molekula elektron-diffrakciós vizsgálatát 111 °C fűvókahőmérsékleten végeztük. A radiális eloszlásfüggvény (3. ábra) nagyon hasonlít a p-diciano-benzol radiális eloszlásfüggvényére. A szerkezetanalízis során a p-diciano-benzolhoz hasonlóan feltettük, hogy a molekula D_{2h} szimmetriájú. A legkisebb négyzetes finomítással meghatározott szerkezetet a 4. ábra mutatja be. Az elektron-diffrakciós kísérleti adatok alapján 5 távolságra (C9...C2, C9...C3, C9...C4, C9...N8 és C9...C10) lehetett meghatározni a shrinkage-paramétert. A shrinkage-effektus elhanyagolása a p-diizociano-benzol esetében is az R-faktor lényeges növekedését eredményezte.

A p-diizociano-benzol röntgen-diffrakciós adatgyűjtése is szobahőmérsékleten történt, és a szerkezetfinomítást két változatban végeztük el. A "konvencionális" finomítás során egy meghatározott paraméterre 13, a "nagy θ " finomítás során 7,4 kísérleti adat esett. A röntgen-diffrakciós finomítások eredményei is a 4. ábrán láthatók.

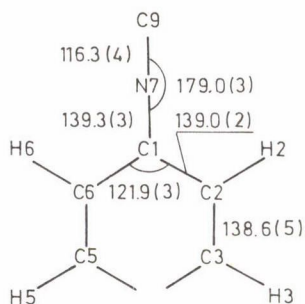
Az elektron-diffrakciós vizsgálat kimutatta, hogy a benzolgyűrű lényegesen eltér a szabályos hatszögtől, az ipszo szög $121,7 \pm 0,2^\circ$. Ez az eredmény



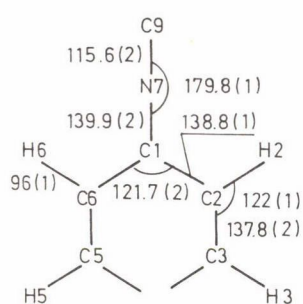
a)



b)



c)

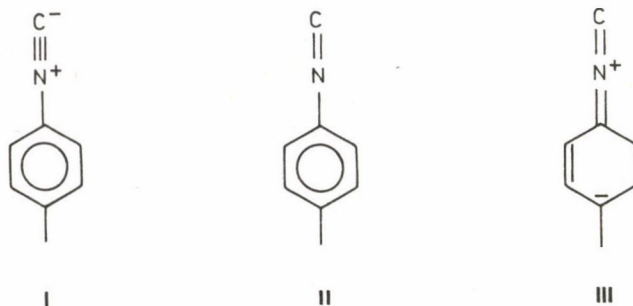


d)

4. ábra. A *p*-diizociano-benzol molekula geometriai paramétereit (a) elektrondiffrakciós finomítás, r kötéshosszak; (b) röntgendiffrakciós "nagy θ " finomítás, librációs korrekció alkalmazásával; (c) röntgendiffrakciós, "nagy θ " finomítás; (d) röntgendiffrakciós "konvencionális" finomítás. A kötéshosszak pm-ben, a szögek fokokban szerepelnek. Az elektrondiffrakciós adatok mellett a teljes becült hiba [9], a röntgendiffrakciós adatok mellett kerek zárójelben a legkisebb négyzetes finomítás alapján számított szórás áll

összhangban áll az izocianocsoport σ -elektron visszatartó jellegével. Megemlítendő, hogy a gyűrű ipszo szöge *p*-diciano-benzolban valamivel nagyobbak adódott, bár az izociano-csoport polárisabb, mint a cianocsoport (a Taft-féle induktív paraméter 0,67 az izociano- és 0,57 a ciano-csoportra [11]). Ezek az értékek azonban oldatbeli adatok, és így nem feltétlenül érvényesek szabad molekulára is. A szabad molekulában a gyűrűbeli átlagos C-C kötéshossz némileg, bár nem szignifikánsan, nagyobb, mint a *p*-diciano-benzolban ($140,0 \pm 0,3$ és $139,7 \pm 0,3$ pm).

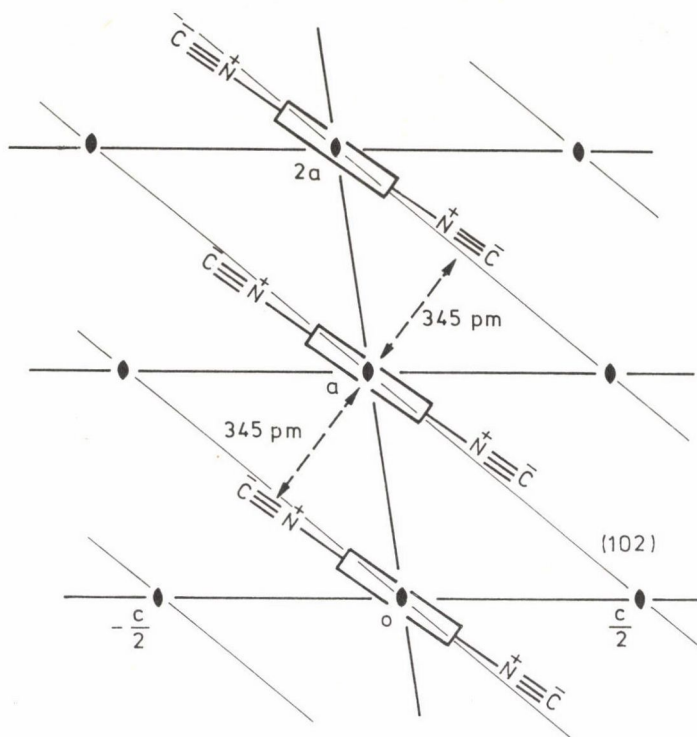
Az $N\equiv C$ kötés, hossza alapján ($r_g = 117,6 \pm 0,2$ pm), hármas kötésnek tekinthető, s ez arra utal, hogy a molekulaszervezetben az I kanonikus formának van döntő járuléka. Összehasonlítva azonban a *p*-diciano-benzol $C\equiv N$ kötéshosszával ($r_g = 116,7 \pm 0,2$ pm) arra következtethetünk, hogy a kettős kötést tartalmazó II és III kanonikus formák is szerepet játszanak.



Sajnos a *p*-diizociano-benzol szerkezete nem hasonlítható össze a megfelelő monoszubsztituált származék gázfázisú szerkezetével, mert az egyetlen létező mikrohullámú vizsgálat r_g értéket egyetlen geometriai paraméterre sem szolgáltatott [12].

A *p*-diizociano-benzol kristályrácsa a *p*-diciano-benzoléhoz hasonlóan réteges szerkezetű, a rétegeken belül a molekulák párhuzamosan helyezkednek el. Míg azonban a *p*-diciano-benzolban a benzolgyűrűk egymás alatt helyezkednek el és a CN-csoportok között az antiparalel kölcsönhatás dominál, addig a *p*-diizociano-benzol rácsában minden benzolgyűrűt két oldalról antiparalel helyzetű NC-csoportok fognak közre (5. ábra). Így a *p*-diizociano-benzol rácsában az antiparalel kölcsönhatás kevésbé jut szerephez, mint a *p*-diciano-benzolében.

A 4. ábrán feltüntettük a "konvencionális" és a "nagy θ " finomítás eredményeit, valamint a "nagy θ " finomítás librációra korrigált értékeit. Ez utóbbi adatok hasonlíthatók össze leginkább az elektrondiffrakciós eredményekkel. A részletesebb analízis kimutatta ui., hogy a librációs korrekció alkalmazása *p*-diizociano-benzol esetében a teljes molekulára jogos. Az NC-csoport ebben a molekulában merevebb, mint a CN-csoport a *p*-diciano-benzolban. Ez a megállapítás összhangban van azzal az elektrondiffrakciós eredménnyel, hogy a *p*-diizociano-benzolban a C1...C9 távolságra nem mutatható ki rövidülés, míg a *p*-diciano-benzolban a C1...C9 távolságra igen. A librációs korrekció alkalmazása a *p*-diizociano-benzolra különösen fontos, mivel e mo-



5. ábra. A *p*-diizociano-benzol molekula kristályrácsának sematikus ábrázolása

lekula a kristályrácsban nagy amplitúdójú mozgást végez a C9...C10 tengely körül.

Összevetve a gázfázisú és a szilárd fázisú szerkezeti adatokat, a következő különbségek figyelhetők meg: a kristályban (i) az α szög $0,5^\circ$ -kal nagyobb, (ii) az $r(C1-N7)$ kötéshossz $0,8$ pm-mel hosszabb, (iii) $r(N7-C9)$ $1,0$ pm-mel rövidebb. Bár ezek a változások külön-külön kicsinyek és a becsült hibákhoz hasonló értékűek, együttesen mégis a hármas kötést tartalmazó I kanonikus forma járulékanak növekedését jelezhetik a kristályos fázisban.

Az elektrondiffrakció nem képes különbséget tenni a benzolgyűrű kötéshosszai között, a röntgendiffrakciós vizsgálat szerint $r(C1-C2) - r(C2-C3) = 1,1$ pm, ehhez hasonló érték adódott a *p*-diciano-benzolban is.

ÖSSZEFOGLALÁS

Meghatároztuk a *p*-diciano-benzol és a *p*-diizociano-benzol molekulaszervezetét gázfázisban (elektrondiffrakcióval) és szilárd fázisban (röntgen-diffrakcióval). A benzolgyűrű mindkét molekulában szignifikánsan eltér a D_{6h} szimmetriától: a legjelentősebb torzulás az ipso szénatomnál lévő belső kötésszög megnövekedése 120° -hoz képest. Ez a torzulás várható az erősen poláros CN és NC szubsztituensek hatására. A gázfázisú és szilárd fázisú szerkezeti adatokat összehasonlítjuk és a különbségeket értelmezzük.

SUMMARY

The molecular structure of *p*-dicyanobenzene and *p*-diisocyanobenzene has been determined in the gas phase (by electron diffraction) and in the solid state (by X-ray diffraction). The benzene ring in both molecules deviates significantly from D_{6h} symmetry. The most appreciable distortion is an increase from 120° of the internal angle at the ipso carbon, as expected with the highly polar CN and NC substituents. Structural parameters and their differences in the gas phase and in solid state are discussed.

IRODALOM

1. Portalone, G., Schultz, Gy., Domenicano, A., Hargittai, I.: *J. Mol. Struct.* **118**, 53 (1984).
2. Larsen, N. W.: *J. Mol. Struct.* **51**, 175 (1979).
3. Diehl, P., Amrein, J., Veracini, C. A.: *Organic Magn. Res.* **20**, 276 (1982).
4. Diehl, P., Amrein, J., Bösiger, H., Moia, F.: *Organic Magn. Res.* **18**, 20 (1982).
5. Domenicano, A., Vaciago, A., Coulson, C. A.: *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31**, 221 (1975).
6. Pang, F., Boggs, J. E., Pulay, P., Fogarasi, G.: *J. Mol. Struct.* **66**, 281 (1980).
7. Boggs, J. E., Pang, F., Pulay, P.: *J. Computational. Chem.* **3**, 344 (1982).
8. Colapietro, M., Domenicano, A., Portalone, G., Schultz, Gy., Hargittai, I.: *J. Mol. Struct.* **112**, 141 (1984).
9. Colapietro, M., Domenicano, A., Portalone, G., Torrini, I., Hargittai, I., Schultz, Gy.: *J. Mol. Struct.* **125**, 19 (1984).
10. Casado, J., Nygaard, L., Sørensen, G. O.: *J. Mol. Struct.* **8**, 211 (1971).

11. Exner, O.: Correlation Analysis in Chemistry, Plenum Press, New York, NY, 1978, 439—540., szerk.: Chapman, N. B., Shorter, J.
12. Bak, B., Van Eijck, B. P., Kierkegaard, C.: J. Mol. Struct. 18, 429 (1973).

ELLENTÉTES GEOMETRIAI HATÁSOK HALOGÉNEZETT SZILAALKÁNOKBAN

VAJDA ERZSÉBET**

(MTA Szervetlen Kémiai Kutatólaboratórium, Budapest)

A szilán és sok metilezett, illetve halogénezett monoszilán származék molekulageometriáját már az 1970-es években meghatározták [1]. Ezekben a vegyületekben a ligandumok igen változatos kombinációkban fordulnak elő. E molekulákban a kötéshosszak változására jellemző, hogy a halogénatomok számának növekedésével a szilícium-halogén, illetve a szilícium-szén kötések rövidülnek, összhangban a vegyértékhéj elektronpár taszításokra (VSEPR) vonatkozó elektronegativitási szabállyal.

Szilíciumorganikus vegyületek elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálata során meghatároztuk néhány szisztematikusan kiválasztott fluorozott és klórozott szilaetán és szilapropán molekulageometriáját [2–5], hogy megfigyeljük és értelmezzük a geometria változását a különböző szubsztituensek hatására.

Az 1. táblázat a szilícium-halogén kötéshosszakot mutatja. A változás igen kis mértékű, a kísérleti hibához hasonló nagyságú, mégis meghatározott irányú. Amint a táblázatból látható, minél több a molekula halogén tartalma, annál rövidebbek a szilícium-halogén kötések, összhangban a VSEPR modell elektronegativitási szabályával. A szilícium-szén kötéshosszak változásában (2. táblázat) nincs meghatározott tendencia. Az összehasonlítás mindig a halogénmentes szilaetán, illetve szilapropán molekulával történik. Egyes molekulákban rövidülnek (SiF_3CH_3 , SiCl_3CH_3 , $\text{SiCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, $(\text{SiF}_3)_2\text{CH}_2$), másokban megnyúlnak ($\text{SiCl}_3\text{CHCl}_2$, $\text{SiCl}_3\text{CCl}_3$, $(\text{SiCl}_3)_2\text{CCl}_2$), sőt arra is van példa ($(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$, $(\text{SiF}_3)_2\text{CCl}_2$), hogy gyakorlatilag változatlanok a Si-C kötések. A kötésrövidülés az előbbiekkal összhangban a halogénatomok nagyobb elektronegativitásával magyarázható, a megnyúlás, illetve változatlan hosszúság azonban más hatás jelenlétére utal. Milyen molekulaszervezeti okok eredményezik ezeket? Kézenfekvő volt a halogénatomok elhelyezkedését is megvizs-

**Jelen munkahely: MTA Szerkezeti Kémiai Tanszéki Kutatócsoportja (ELTE), Budapest.

1. táblázat
Szilícium-halogén kötéshosszak

Vegyület	$r_g(\text{Si-X})^a$, pm	Irodalom
$\text{SiCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	202,8(2)	2
$\text{SiCl}_3\text{CHCl}_2$	202,4(4)	3
$\text{SiCl}_3\text{CCl}_3$	201,1(13)	6
$\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{SiF}_3$	156,8(3)	5
$\text{SiF}_3\text{CCl}_2\text{SiF}_3$	156,1(3)	5
$\text{SiCl}_3\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	202,7(4)	4
$\text{SiCl}_3\text{CCl}_2\text{SiCl}_3$	202,0(4)	4

^a X = Cl vagy F.

gálni. Amíg az első csoporthoz tartozó példánál a halogénatomok jellemzően nem szomszédos vázatomokhoz kapcsolódnak, addig a második csoportba csak olyan molekulák tartoznak, ahol ezek szomszédos helyzetű vázatomok szubsztituensei. Ezekben a molekulákban a nyitott térállás miatt legalább négy gauche helyzetű halogén...halogén távolság van. Mivel ezek a klór...klór távolságok megközelítően a van der Waals rádiuszok* kétszeresei — sőt vannak rövidebbek is — ezekben a példákban az atom-atom taszítások jelentősek. A klórozott szilicetán sorban végzett becsléseink [2] azt mutatják, hogy a van der Waals energiák akkor lesznek jelentősek, ha a klóratomok a centrális kötés mindkét végén megjelennek (3. táblázat). A táblázatból az is látható, hogy a van der Waals energia meglehetősen egyenletesen növekszik a klór...klór kölcsönhatások számának növekedtével. A fent említett molekulákban ezen kívül az 1,3 kölcsönhatások is számottevőek. Erre utal az a tény, hogy az ilyen helyzetű szilícium...klór és szilícium...szilícium atomtávolság meglepően állandó és megközelíti a 299 pm-t, illetve 310 pm-t a Si...Cl, illetve Si...Si atomok nemkötő rádiuszai** összegét.

$$*r_{\text{vdW}}(\text{Cl}) = 180 \text{ pm.}$$

$$**r_{1,3}(\text{Si}) = 155 \text{ pm, } r_{1,3}(\text{Cl}) = 144 \text{ pm.}$$

2. táblázat

A szilícium-szén kötéshosszak változása

Vegyület		$\underline{r}(\text{Si-C}), \text{ pm}$	Irodalom
SiH_3CH_3	\underline{r}_0	186,7(3)	7
SiF_3CH_3	\underline{r}_S	181,2(14)	8
SiCl_3CH_3	\underline{r}_S	184,8*	9
$\text{SiCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	\underline{r}_g	185,1(10)	2
$\text{SiCl}_3\text{CHCl}_2$	\underline{r}_g	191,0(9)	3
$\text{SiCl}_3\text{CCl}_3$	\underline{r}_g	193,1(40)	6
$\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_3$	\underline{r}_g	187,4(2)	10
$\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{SiF}_3$	\underline{r}_g	182,8(4)	5
$\text{SiCl}_3\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	\underline{r}_g	186,6(6)	4
$\text{SiF}_3\text{CCl}_2\text{SiF}_3$	\underline{r}_g	187,3(8)	5
$\text{SiCl}_3\text{CCl}_2\text{SiCl}_3$	\underline{r}_g	190,2(9)	4

*Hibabecslést nem közölnek a szerzők.

3. táblázat

A van der Waals energia járuléka a forgási gáthoz [2]

Vegyület	$V_{\text{vdW}}, \text{ kJmól}^{-1}$
SiH_3CH_3	0
$\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	0,1
SiCl_3CH_3	0,1
$\text{SiCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	2,5
$\text{SiCl}_3\text{CHCl}_2$	4,0
$\text{SiCl}_3\text{CCl}_3$	8,5

4. táblázat

A Si-C-Si kötésszög változása szilapropan származékokban

Vegyület	\angle Si-C-Si, $^{\circ}$	Irodalom
$\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_3$	114,4(2)	10
$\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{SiF}_3$	117,7(4)	5
$\text{SiCl}_3\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	118,3(7)	4
$\text{SiF}_3\text{CCl}_2\text{SiF}_3$	119,4(6)	5
$\text{SiCl}_3\text{CCl}_2\text{SiCl}_3$	120,6(9)	4
$\text{SiMe}_3\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	123,2(9)	11
$\text{SiPh}_3\text{CH}_2\text{SiPh}_3$	128,8(7)	12

Visszatérve a Si-C kötéshosszakra: nagy valószínűséggel a megnövekedett atom-atom taszítások felelősek a kötések megnyúlásáért. Tapasztalataink szerint két egymással ellentétes hatás alakítja a halogénezett szilaalkánokban a Si-C kötéshosszat. Az egyik a vegyértékelektronok taszítása, amely a halogénszubsztitúció miatt minden esetben csökken, s így a Si-C kötést rövidíteni igyekszik. A másik hatás a kötésben nem lévő atomok közti taszítás, amelynek növekedése a Si-C megnyúlása irányába hat. E két hatás aránya irányítja a Si-C kötések hosszát. Azokban a molekulákban, ahol kicsi az atom-atom taszítás, a vegyértékelektron taszítások csökkenése rövidülést eredményez, ahol pedig jelentős az atom-atom taszítás, megnyúlik a kötés. A két hatás egyensúlya esetén találunk változatlan Si-C kötéshosszakat.

A halogénezett 1,3-diszilapropanok szerkezetének érdekes vonása a Si-C-Si kötésszög kinyílása a diszilapropan megfelelő kötésszögéhez viszonyítva (4. táblázat). A tetraéderestől jelentősen eltérő kötésszöget a két szilíciumatom egymáshoz legközelebb kerülő halogén szubsztituenseinek taszításával lehet magyarázni. A halogénatomokat metil vagy fenil csoportokkal helyettesítve még nagyobb kötésszöget találtak [11–12].

Az 5. táblázat további geometriai példákkal támasztja alá a vegyértékelektronpár taszítások és az atom-atom taszítások egymással versengő jelenlétét. A CH_3GeF_3 , CH_3GeCl_3 , CH_3SnCl_3 szén-fém kötéshossza jelentéktelen atom-atom taszításra utal, míg a CCl_3CCl_3 , a $\text{CCl}_3\text{GeCl}_3$, valamint a hepta- és

5. táblázat

M-C^a kötéshosszak változása (M = C, Ge, Sn)

Vegyület		$\underline{r}(\text{M-C}), \text{ pm}$	Irodalom
CH ₃ CH ₃	\underline{r}_g	153,3(2)	13
CCl ₃ CCl ₃	\underline{r}_g	156,5(16)	14
GeH ₃ CH ₃	\underline{r}_s	194,5(5)	15
GeF ₃ CH ₃	\underline{r}_g	190,4(9)	16
GeCl ₃ CH ₃	\underline{r}_g	189,3(10)	17
GeCl ₃ CCl ₃	\underline{r}_g	198,4(16)	18
SnH ₃ CH ₃	\underline{r}_o	214,3(5)	19
SnCl ₃ CH ₃	\underline{r}_g	210,5(16)	20
CH ₃ CH ₂ CH ₃	\underline{r}_g	153,2(3)	21
CHCl ₂ CH ₂ CCl ₃	\underline{r}_g	154,7(12) ^a	22
ChCl ₂ CCl ₂ CCl ₃	\underline{r}_g	160,3(12) ^a	23
CCl ₃ CCl ₂ CCl ₃	\underline{r}_g	165,7(30)	24

^a A C-CHCl₂ és C-CCl₃ kötések átlaga.

az oktlór-propán C-C, illetve Ge-C kötéshossza számottevő klór...klór taszításról tanúskodik. A pentaklór-propánban a propánokhoz viszonyított változatlan hosszúságú C-C kötés az atom-atom és a vegyértékelektronpár taszítások egyensúlyát példázza.

A halogénezett szilaetánokkal és 1,3-diszilapropánokkal ellentétben a teljesen metilezett, illetve halogénezett di- és triszilánokban [25–28] a Si-Si kötés hossza alig változik, és hibahatáron belül megegyezik a diszilán [29] Si-Si kötések hosszával. A szilícium-szilícium kötés hosszának állandósága — a sok metil és halogén szubsztituens ellenére is — jelentéktelen atom-atom taszításra utal. A hexaklór-diszilánban a $\underline{r}(\text{Cl}\dots\text{Cl})_{\text{gauche}} = 411$

pm és $r(\text{Cl}\dots\text{Cl})_{\text{anti}} = 526$ pm atomtávolságok [25] alapján becsült $E_{\text{vdW}} = 0,2$ kJ mol⁻¹ is erről tanúskodik.

Ellentétes geometriai hatásokat más vegyületsorban is megismertek. Szulfonmolekulák geometriájának szisztematikus tanulmányozása során Hargittai István [30] megállapította, hogy e vegyületek geometriája az elektronpár taszítások és a nemkötő kölcsönhatások relatív mértékétől függ.

ÖSSZEFOGLALÁS

A halogénezett szilaetánok és 1,3-diszilapropánok molekulageometriájának meghatározása arra a megfigyelésre vezetett, hogy e geometriákat az elektronpár taszítások és az atom-atom kölcsönhatások egymással versengő hatása irányítja.

SUMMARY

The comparison of experimental geometries of some halogenated silaalkanes provides evidence that electron pair repulsions and non-bonded interactions compete in establishing molecular geometries. It has been shown that the actual lengths of Si-C bonds depend on the relative magnitude of these two factors.

IRODALOM

1. Hargittai I., Rozsondai B.: Kémiai Közlemények, 50, 427 (1978).
2. Vajda, E., Székely, T., Hargittai, I., Maltsev, A. K., Baskir, E. G., Nefedov, O. M.: J. Organomet. Chem. 188, 321 (1980).
3. Vajda, E., Székely, T., Hargittai, M., Maltsev, A. K., Baskir, E. G., Nefedov, O. M.: J. Mol. Struct. 73 243 (1981).
4. Vajda, E., Kolonits, M., Rozsondai, B., Fritz, G., Marten, E.: J. Mol. Struct. 95, 197 (1982).
5. Vajda, E., Kolonits, M., Fritz, G., Thomas, J., Sattler, E.: J. Mol. Struct. 117, 329 (1984).
6. Morino, Y., Hirota, E.: J. Chem. Phys. 28, 185 (1958).
7. Kilb, R. W., Pierce, L.: J. Chem. Phys. 27, 108 (1957).
8. Durig, J. R., Li, Y. S., Tong, C. C.: J. Mol. Struct. 14, 255 (1972).
9. Takeo, H., Matsumura, C.: Bull. Chem. Soc. Japan 50, 1633 (1977).

10. Almenningen, A., Seip, H. M., Seip, R.: Acta Chem. Scand. 24, 1697 (1970).
11. Fjeldberg, T., Seip, R., Lappert, M. F., Thorne, A. J.: J. Mol. Struct. 99, 295 (1983).
12. Glidewell, C., Liles, D. C.: J. Organomet. Chem. 234, 15 (1982).
13. Bartell, L. S., Higginbotham, H. K.: J. Chem. Phys. 42, 851 (1965).
14. Almenningen, A., Andersen, B., Traetteberg, M.: Acta Chem. Scand. 18, 603 (1964).
15. Laurie, V. W.: J. Chem. Phys. 30, 1210 (1959).
16. Drake, J. E., Hemmings, R. T., Hencher, J. L., Mustoe, F. M., Shen, Q.: J.C.S. Dalton Trans. 394 (1976).
17. Drake, J. E., Hencher, J. L., Shen, Q.: Can. J. Chem. 55, 1104 (1977).
18. Vajda, E., Hargittai, I., Maltsev, A. K., Nefedov, O. M.: J. Mol. Struct. 23, 417 (1974).
19. Lide, D. R.: J. Chem. Phys. 19, 1605 (1951).
20. Beagley, B., McAloon, K., Freeman, J. M.: Acta Cryst. 30B, 444 (1974).
21. Iijima, T.: Bull. Chem. Soc. Japan 45, 1291 (1972).
22. Johnsen, J. P., Stølevik, R.: Acta Chem. Scand. A29, 457 (1975).
23. Johnsen, J. P., Stølevik, R.: Acta Chem. Scand. A29, 201 (1975).
24. Fernholt, L., Stølevik, R.: Acta Chem. Scand. A28, 963 (1974).
25. Haase, J.: Z. Naturforsch. 28A, 542 (1973).
26. Beagley, B., Monaghan, J. J., Hewitt, T. G.: J. Mol. Struct. 8, 401 (1971).
27. Almenningen, A., Fjeldberg, T.: J. Mol. Struct. 77, 315 (1981).
28. Rankin, D. W. H., Robertson, A.: J. Mol. Struct. 27, 438 (1975).
29. Beagley, B., Conrad, A. R., Freeman, J. M., Monaghan, J. J., Norton, B. G., Holywell, G. C.: J. Mol. Struct. 11, 371 (1972).
30. Hargittai I.: Illékony kémvegyületek szerkezete. A kémia újabb eredményei. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1981.

HELYZETI IZOMÉRIA HATÁSA 1,2,4-TRIAZOL-SZÁRMAZÉKOK
ELEKTRONÜTKÖZÉSES FRAGMENTÁCIÓJÁRA

BUJTÁS GYÖRGY^{*}, TAMÁS JÓZSEF^{*}, REITER JÓZSEF^{**},
SOMORAI TAMÁS^{***}

(^{*}MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest;

^{**}EGIS Gyógyszergyár, Budapest;

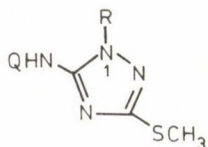
^{***}Gyógyszerkutató Intézet, Budapest)

A molekulaszervezet és a tömegspektrum közötti összefüggések feltárá-
sára irányuló vizsgálataink során korábban megállapítottuk [1–3], hogy az e-
gyik nitrogénatomos R-csoporttal szubsztituált 5-amino-1,2,4-triazol-szárma-
zékok tömegspektrometriás viselkedése nagymértékben függ az R szubsztituens
minőségétől. Kimutattuk azt is, hogy a helyzeti izomerek molekulaionjai nem
izomerizálódnak közös szerkezetűvé, ezért az izomerek megkülönböztethetők
speciális tömegspektrometriás módszerekkel akkor is, ha a normál tömegspekt-
rumok között nincs szignifikáns eltérés. Diagnosztikus értékű — egy adott
helyzeti izomerre jellemző — fragmens-csúcsoknak elsősorban azok az inonok
bizonyultak, amelyek az R-csoport részleges távozásával képződnek, vagyis ha
R-ből atom vagy atomcsoport marad vissza a termékionban, az izomériától füg-
gő pozícióban.

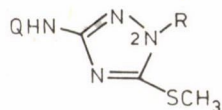
Kapcsolódva a fenti eredményekhez, jelen munka célja az I-III modellve-
gyületek körében ezen érdekes, diagnosztikus értékű fragmens-ion-fajták ke-
letkezési és bomlási útjának és szerkezetének részletes vizsgálata volt.

A III izomersorozat tanulmányozása útján meg kívántuk állapítani azt is,
hogy a nitrogéneen monoszubsztituált helyzeti izomerekre megismert szerkezet-
spektrum összefüggések érvényesek-e két azonos szubsztituens-t tartalmazó
származékok esetén is.

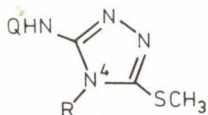
A metastabilis ionok megfigyelése lehetővé teszi az ionok közötti gene-
rációs kapcsolat felderítését [4, 5]. A metastabilis ionok detektálhatóságá-
nak feltétele, hogy átlagos élettartamuk nagyon szűk időtartományba essék,
tehát intenzitásuk az elbomló anyaionok kis szerkezeti különbségére is érzé-
kenyebb, mint a normál tömegspektrum [5]. Ezért különös jelentőségűek ion-
szerkezeti azonosság, ill. különbözőség eldöntése szempontjából is [4].



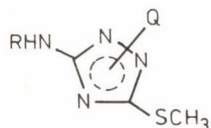
a



b



c



d

I a-d Q = H; R = CH₂CH₂CH₃

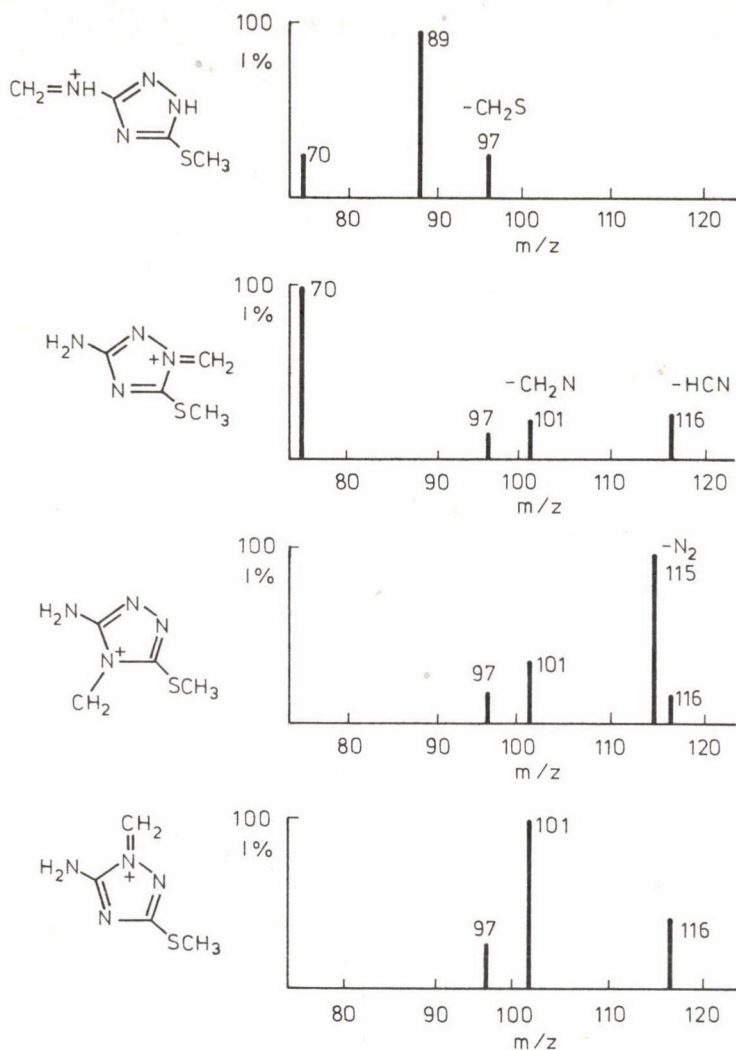
II a,b,d Q = H; R = CH(CH₃)₂

III a-c Q = R = CH₂C₆H₅

Munkánk során az ionok keletkezési és bomlási útjának, valamint szerkezetének felderítése céljából a kis- és nagyfelbontású tömegspektrometria szokásos módszerei mellett az ún. metastabilis leányion-spektrumokat szolgáló, B/E = konstans pásztázás módszerét [6] alkalmaztuk.

Eredmények és következtetések

A molekulaion elsődleges bomlás termékei a B/E spektrumok tanúsága szerint az I-III vegyületcsoport esetén, mint az korábbi vizsgálataink [1-3] alapján várható volt, az R csoport homolitikus α -, β -, γ -hasadásával vagy H-átrendeződéssel kombinált α -hasadásával származtathatók. A képződött izomer ionok szerkezetét hasonlíthatjuk egyrészt úgy, hogy R adott és keressük a helyzeti izoméria által okozott hatásokat, másrészt úgy is, hogy R szere-



1. ábra. Az Ia-d vegyületek m/z 143 ionjának B/E spektruma

pét vizsgáljuk egy adott izomer esetén. Ez utóbbi célból újabb eredményeinket összevetettük a korábbi, 2-(2',6'-diklórfeniloxi)-etil és 2-cianoetil szubsztituensekkel szerzett tapasztalatokkal [1, 2]. Ennek alapján megállapítottuk, hogy hidrogén-átrendeződéssel kombinált α -hasadással keletkező

$[M-R+H]^{++}$ típusú ionok szerkezete függ R helyétől és minőségétől is. Ennek oka az, hogy az R csoportból visszamaradó H-t eltérőhelyzetekben tartalmazzák.

Az α -hasadással kialakult $[M-R]^+$ ionok szerkezete az amino-nitrogéne szubsztituált izomerek (exo-izomer) esetén R-től függetlennek adódott, ha $R=CH_2CH_2CH_3$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_2CN és $CH_2CH_2O(2',6'-Cl_2C_6H_3)$.

Az 1-, vagy 2-, vagy 4-helyzetben szubsztituált izomerek (összefoglaló néven az endo-izomerek) $[M-R]^+$ ionjának szerkezete adott R esetén egymás között azonosnak bizonyult, de a B/E spektrumok intenzitás-viszonyai nem teljesen függetlenek R minőségétől. Ezt úgy magyarázhatjuk, hogy az $[M-R]^+$ ionok között a közös szerkezetűek mellett eltérő szerkezetűek is vannak. Utóbbiak az $[M-R+H]^+$ ionokból képződnek és az, hogy itt melyik H-atom lép ki, függhet R-től.

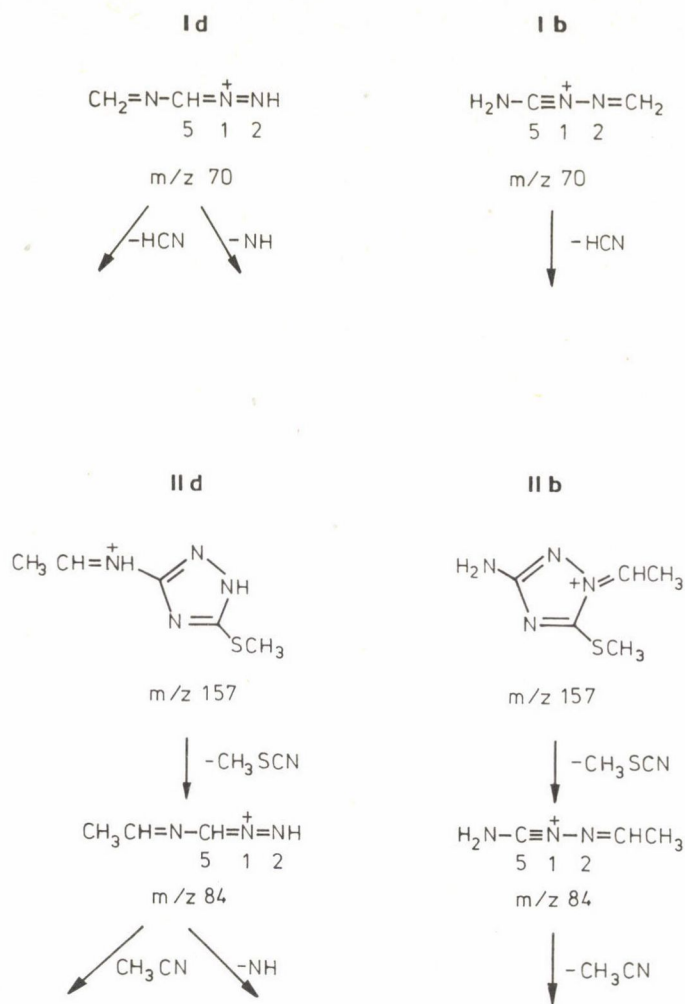
A β -hasadással képződő ionok izomerenként eltérő szerkezetűek. A IIa, b, d izomer sorozatból levezetett ilyen ionok tömegszáma m/z 157, az Ia-d izomer sorozatból, valamint az R = 2-cianoetil- és R = 2-(2',6'-diklórfenil-oxi)-etil-csoporttal szubsztituált izomerekből pedig m/z 143. Az m/z 143 ionokból megállapítható, hogy szerkezetük izomerenként különböző, de egy adott izomerből a vizsgált R-től független szerkezet alakul ki.

Az 1. ábra ezen ionok szerkezetét és B/E spektrumukat szemlélteti. Jól látható, hogy az egyes ionok bomlási útjai jellegzetesen eltérnek. Különösen feltűnő, hogy bár CH_3SCN elvben bármelyik szerkezetből kiléptethető (m/z 70), valójában csak az exo- és a 2-R-izomer képes erre az eliminációra. Korábban már feltételeztük [2], hogy a CH_3SCN elimináció csak akkor játszódik le, ha a keletkező ion lineáris szerkezetű. E feltételezést megerősítik a jelenlegi, Ia-d, IIa,b,c és az exo-izomerekkel végzett vizsgálataink.

A 2. ábrán ezek eredményeit foglaltuk össze.

Az exo-izomerből és a 2-R izomerből CH_3SCN veszteséssel kapott m/z 70 ionok bomlási útjai eltérőek, tehát szerkezetük is különböző. Lineáris szerkezetük mellett szól az, hogy az R-izopropil szubsztitúció hatására (amikor CH_2 helyett $CHCH_3$ csoport marad a triazol gyűrűn a β -hasadás után) a CH_3SCN kilépés változatlan (m/z 143 és m/z 70 helyett m/z 157 és m/z 84 jelentkezik), ellenben m/z 84-ből a tovább-bomlás során HCN helyett CH_3CN lép ki, az NH kilépés pedig változatlan. Ez azt jelenti, hogy a kilépő HCN/ CH_3CN és NH csoportok láncvégről származnak, vagyis m/z 70 (ill. m/z 84) nem gyűrűs, hanem lineáris szerkezetű.

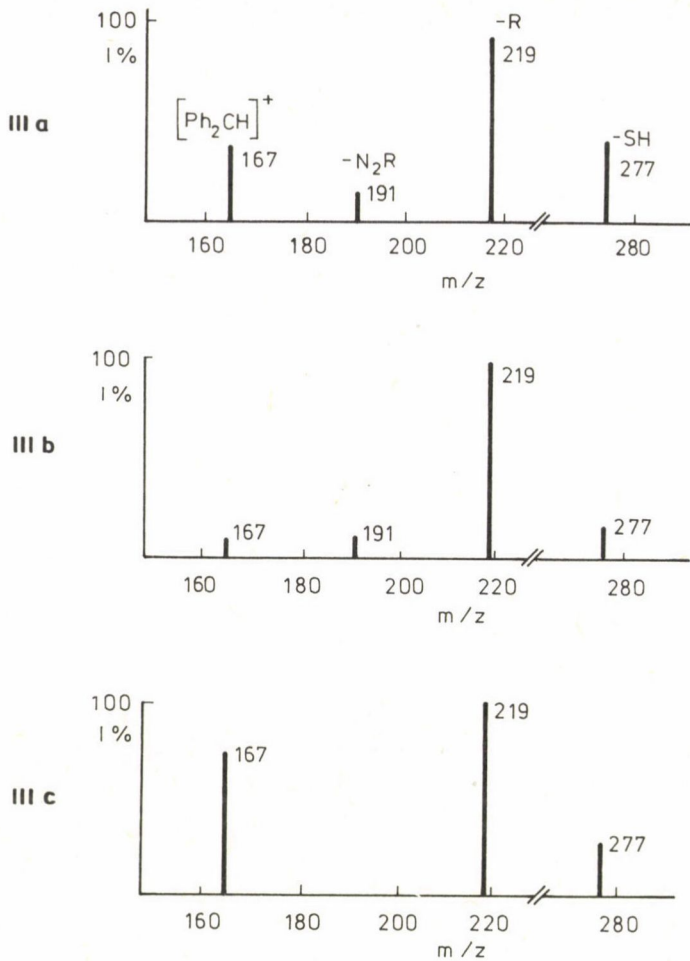
Megfigyelhetjük még az exo-izomerekre jellemzőnek talált m/z 89 ($C_2H_5N_2S$) töredékion képződését is. Ez az ion az izopropil-szubsztituált IIId izomer



2. ábra. A n-propil- és i-propil-származékok (I, II) m/z 70 és m/z 157 ionjainak bomlási sémája

esetén is változatlan tömegszámú (és összetételű), ami azt jelenti, hogy keletkezésekor az N(1), C(5) atomok és az amino-csoport a szubsztituensével együtt távozik.

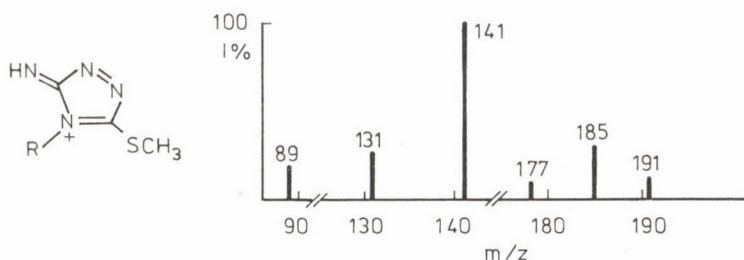
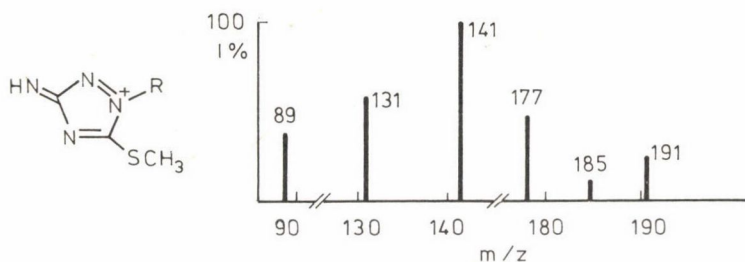
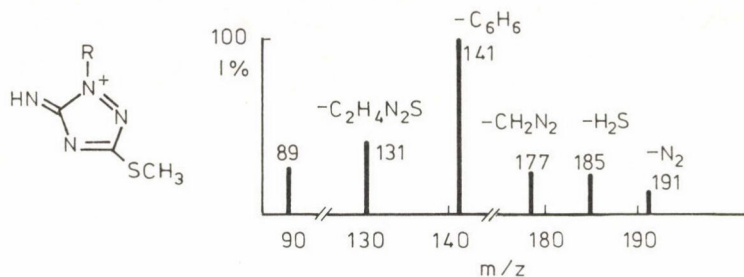
A β-hasadás tehát a szubsztituens helyzetétől függő, jellegzetes bomlási sorozatokat indít, melyek a normál tömegspektrumokban bizonyos tömeg-



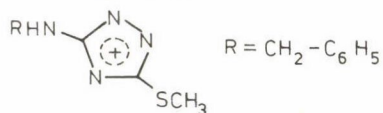
3. ábra. A IIIa-c vegyületek molekulaionjának B/E spektruma

számú töredék(ek) megjelenését (vagy intenzitás-eltérését) okozzák. Ezek alapján az egyes helyzeti izomerek a normál spektrumból is megkülönböztethetők.

A IIIa-c izomerek, melyek β -hasadásra — várhatóan — nem képesek, azonos normál tömegspektrumot adnak. Ellenben, molekulaionjaik B/E spektrumai, melyek a 3. ábrán láthatók, eltérők és jól tükrözik a szerkezetek különbözőségét. IIIa és IIIb molekulaionja négyféle, IIIc M^+ -je pedig háromféle közös úton bomlik. Mivel a IIIc izomer nem tartalmaz N_2R csoportot, ezért N_2R



Közös szerkezet:



4. ábra. A IIIa-c vegyületek [M-R]⁺ ionjának B/E spektruma

egy lépésben nem távozhat a molekulaionból, így e folyamatnak megfelelő csúcs a molekulaion B/E spektrumából hiányzik, ellentétben IIIa és IIIb izomerekével. Az SH⁺ elimináció CH₂-vándorlást eredményez. Mivel a CH₂-csoport fogadására legesélyesebb szomszédos nitrogénatom, N2 a IIIb izomerben foglalt, itt az SH-kilépésnek megfelelő csúcs kicsi a B/E spektrumban.

A [Ph₂CH]⁺ ion képződéséhez a két R-csoport kölcsönhatására van szükség. IIIb izomerben a két R szubsztituens távol van egymástól, ezért a B/E spekt-

rum $[\text{Ph}_2\text{CH}]^+$ -nak megfelelő csúcsa kicsi. Ellenben, amikor nemcsak egymáshoz vannak közel a benzil-szubsztituensek (IIIa), de a metiltio-csoport is (IIIc), a térbeli zsúfoltság miatt a folyamat rendkívül kedvezővé válik, a B/E spektrum ezen csúcsa nagy lesz.

A III sorozatnál fő folyamat mindhárom izomerből R leszakadása. A molekulaion két R csoportja közül elvben bármelyik lehasadhat. Az $[\text{M-R}]^+$ ionoknak a 4. ábrán bemutatott B/E spektruma arról tanúskodik, hogy valóban ez történik. Egy molekulából kétféle izomer $[\text{M-R}]^+$ ion keletkezik: egyikben a triazol-gyűrűről, a másikban az amino-csoportról hiányzik R. Ha a triazol-gyűrűről szakadt le az R-csoport, IIIa, b és c izomerekből egyaránt közös szerkezetű $[\text{M-R}]^+$ iont várunk. Várakozásunkat igazolja az, hogy N_2 és $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$ elimináció együttesen előfordul és e kilépésnek megfelelő csúcsok intenzitásarányai megegyeznek az IIIa-c izomerek $[\text{M-R}]^+$ ionjairól felvett B/E spektrumokban.

Viszont van egyedi szerkezet is, mely a triazol-gyűrűn lévő R-szubsztituenst tartalmazza, ugyanis a B/E spektrum többi csúcsának intenzitásarányai izomerenként eltérők.

Megfigyelhetjük azt is, hogy az exo-izomerre jellemző m/z 89 tömegszámú töredékion a III sorozatbeli vegyületek mindegyikének $[\text{M-R}]^+$ ionjából képződik, mégpedig — az intenzitásviszonyok alapján — elsősorban a közös szerkezetű változatból.

Az itt ismertetett sajátságai alapján tehát a β -hasadásra nem képes dibenzil-izomerek is megkülönböztethetők, tömegspektrometriás viselkedésükben a monoszubsztituált exo- és endo-izomerek sajátságai összegeződnek.

Kísérleti körülmények

A vizsgálatok AEI MS-902 típusú, kettős fókuszálású készülékkel történtek. Direkt mintabevitelt alkalmaztunk. Az ionforrás hőmérséklete 120–150 °C, az elektrongyorsító feszültség 70 V, iongyorsító feszültség 8 kV, az emissziós áram 100 μA volt.

ÖSSZEFOGLALÁS

Nitrogéne monoszubsztituált (propil-, izopropil-) és di-benzil-szubsztituált 3-metiltio-5-amino-1,2,4-triazol izomerek tömegspektrometriás megkülönböztethetőségét vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a molekulaion β -hasa-

dása diagnosztikus értékű töredékionokat szolgáltat, melyek lehetővé teszik az egyes izomerek megkülönböztetését normál tömegspektrumaik alapján. Tanulmányoztuk a fontosabb ionok szerkezetét. Megállapításaink érvényesnek bizonyultak diszubsztituált származékokra is.

SUMMARY

The possibility to distinguish N-monosubstituted (n-propyl, isopropyl) and N,N'-dibenzyl-3-methylthio-5-amino-1,2,4-triazole isomers by mass spectrometry was studied. Fragments of diagnostic value arise from β -fission of the substituent in the molecular ion. The structures of important ions were compared. Properties of the dibenzyl derivatives are combinations of the features of the monosubstituted exo- and endo-isomers.

IRODALOM

1. Bujtás, Gy., Tamás, J., Reiter, J., Somorai, T.: J. Chem. Research (S), 126 (1983).
2. Bujtás Gy., Tamás J., Reiter J., Somorai T.: Magyar Kémiai Folyóirat, 89, 397 (1983).
3. Bujtás, Gy., Tamás, J., Reiter, J., Somorai, T.: Nucleid Acids Research, Symposium Series No. 14, 169 (1984).
4. Shannon, J. W., McLafferty, F. W.: J. Am. Chem. Soc. 88, 5021 (1966).
5. Cooks, R. G., Beynon, J. H., Caprioli, R. M., Lester, R. G.: Metastable Ions, Elsevier, Amsterdam, 1973.
6. Boyd, R. K., Beynon, J. H.: Org. Mass Spectrom. 12, 163 (1977).

ORTO-EFFEKTUSOK ACETANILIDEK ELEKTRONÜTKÖZÉSES IONIZÁCIÓJÁBAN
ÉS FRAGMENTÁCIÓJÁBAN

HEGEDŰSNÉ VAJDA JUDIT, TAMÁS JÓZSEF

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Aromás molekulák, ionok viselkedését újabb szubsztituens bevezetése, illetve a szubsztituensek cseréje nagymértékben megváltoztathatja nemcsak oldatban, hanem gázfázisban, tömegspektrometriás körülmények között is.

A szubsztituensek hatása a tömegspektrumra megnyilvánulhat új reakcióutak kialakulásában, illetve különbség jelentkezik a közös folyamatok relatív gyakoriságában, a szubsztituensek elektronikus és sztérikus effektusa következtében.

A szubsztituensek tömegspektrumra gyakorolt hatásának vizsgálata kettős jelentőséggel bírhat:

— a szubsztituens hatás törvényszerűségeinek megismerésén keresztül elősegíti rokon vegyületek tömegspektrometriás viselkedésének előrejelzését, s ily módon növelheti a szerkezetfelderítés hatékonyságát,

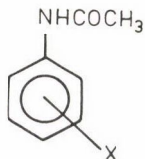
— a szubsztituens hatás tanulmányozása során kimutatható anomális sajátosságok felismerésén keresztül információt kaphatunk a fragmentációs folyamatok érdekes részleteiről (pl. rejtett átizomerizálódási folyamat felléptéről, sztérikus hatásokról stb.) is.

Orto-szubsztituensek kölcsönhatása miatt fellépő, ún. orto-effektus és az ezzel kapcsolatos reakciók nagy jelentőségűek a molekula- és ionszerkezet-kutatás szempontjából egyaránt.

Jellegzetes tömegspektrometriás orto-effektus az intramolekuláris orto-szubsztitúciós reakciók bekövetkezése, amelyeknél a folyamat hajtóereje újabb kötés kialakulása. A szomszédcsoporthatás következtében az egyik orto-szubsztituens rendszerint lehasad, intenzív csúcsot ($[M-X]^+$ iont) eredményezve. A termékion rendszerint kondenzált gyűrűs szerkezetű. Ezt a mechanizmust csak néhány esetben igazolták [1, 2, 3]. Karakterisztikus $[M-X]^+$ ionokat olyan o-szubsztituált aromás vegyületeknél figyeltek meg, amelyek oldallánca heteroatomot vagy telítetlen csoportot tartalmaz [1, 3, 4].

Munkánk során célul tűztük ki az orto-szubsztituensek hatásának közelebbi megismerését magban szubsztituált acetanilidek körében. Meta- és para-szubsztituált származékok tömegspektrometriás viselkedésével korábban már részletesen foglalkoztak [5], de várható volt, hogy az eddig csak kismértékben tanulmányozott orto-szubsztituált acetanilidek [6] rendszeres, a para-szubsztituált izomerekkel történő összehasonlító vizsgálata jelentősen hozzájárul a szubsztituenseknek egyes ion-kémiai folyamatokra gyakorolt hatása megismeréséhez.

Vizsgált vegyületek:



X: H; o-CH₃O; p-CH₃O; o-CH₃; p-CH₃; o-CF₃; p-CF₃; o-CN; p-CN; o-Cl; p-Cl; m-Cl; o-F; p-F; m-F; o-NO₂; p-NO₂; p-NH₂; p-N(CH₃)₂; p-OH.

Alkalmazott módszerek:

kis- és nagyfelbontású tömegspektrometria;

kinetikai és energetikai módszerek;

ionszerkezet-vizsgáló módszerek, ezen belül:

a) metastabilis ionok speciális megfigyelése:

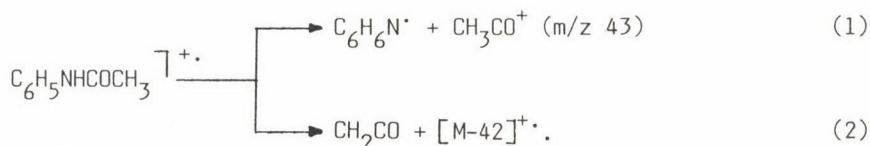
- metastabilis karakterisztika,
- csúcs-alak analízis,
- metastabilis leányion spektrum,

b) energetikai adatok alapján:

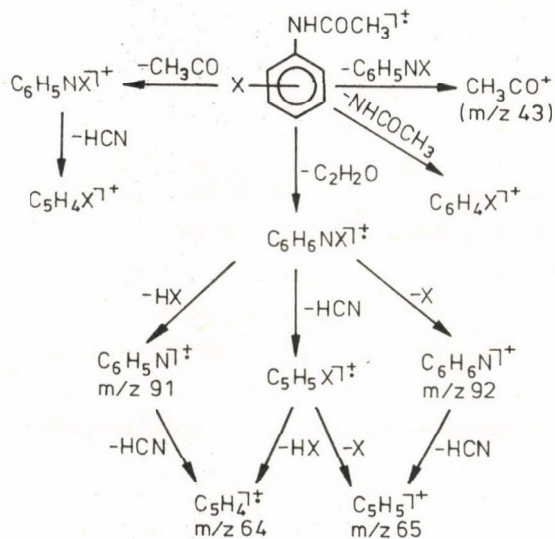
- kritikus energiák összehasonlítása,
- képződéshők számítása.

EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

Az ionizált acetanilid fő bomlási folyamata az aromás gyűrűhöz képest β -kötés (HN-CO) hasadása, amely kétféle úton valósul meg:



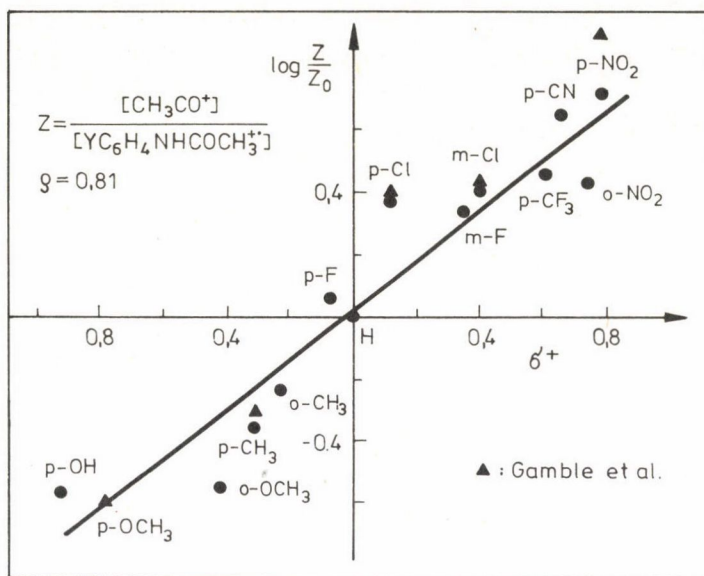
A különböző, magban szubsztituált acetanilidek fragmentációjában is ezek a főbb folyamatok. A homolitikus hasadásnál ((1) folyamat) a Stevenson-szabály érvényesül: a pozitív töltés a kisebb gyökionizációs energiájú részen marad, acetil-iont eredményezve. Ennek intenzitása egy-másfél nagyságrenddel nagyobb, mint a komplementer $[M-43]^+$ ioné, amely csak ott válik intenzívvé, ahol a (2) folyamatban létrejövő $[M-42]^+$ ion protonvesztésre képes ($X: o\text{-CH}_3, p\text{-CH}_3, p\text{-CH}_2\text{O}$). A vizsgált acetanilidek tömegspektrumában — néhány szubsztituált származéktól eltekintve — a további fragmensionok 10%-nál kisebb intenzitásúak. Megemlítendő még, hogy az $[M-42]^+$ ionfajta, az $X: o\text{- és } p\text{-CF}_3$ származékokat kivéve, további fragmentációja során X' vagy HX és HCN veszteségre képes. Az általános érvényű közös bomlási utakat az 1. séma szemlélteti. A sémán feltüntetett reakciókat az 1. és/ill. a 2. erőtermentes részben elbomló metastabilis ionok alátámasztják.



Kinetikai és energetikai vizsgálatok

Az 1. és 2. ábrán kinetikai mérési eredményeink láthatók, amelyek Z/Z_0 értékeit a 14 eV-on regisztrált tömegspektrumokból határoztuk meg.

A para- és meta-szubsztituensek σ^+ értékei az irodalomból jól ismertek [7]; orto-szubsztituensekre a vizsgált anyagok közül nem mindegyikre találunk σ^+ adatokat [8].

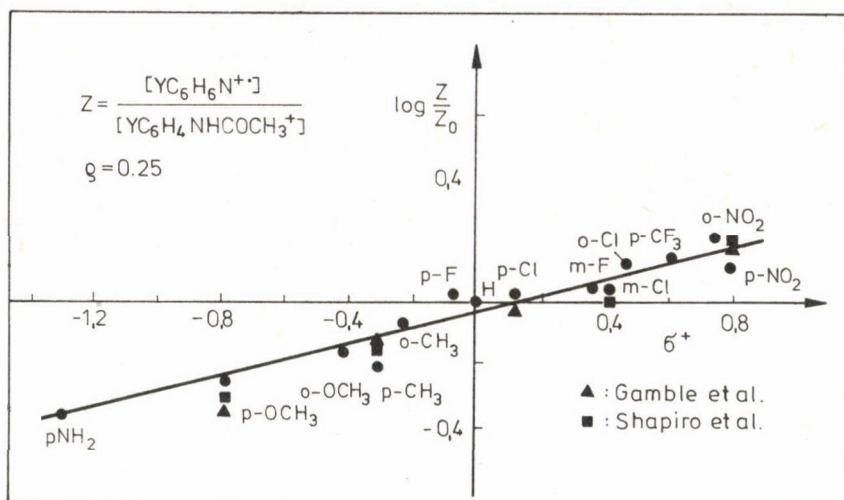


1. ábra. Lineáris szabadentalpia összefüggés az acetanilidek (1) folyamatára

Az 1. ábrán az N-CO kötés homolitikus bomlására, az acetyl-ion keletkezésére vonatkozó $\log Z/Z_0 - \sigma^+$ korrelációt mutatjuk be az általunk vizsgált vegyületekre. Ugyanitt feltüntettük a meglévő irodalmi adatokat is. Ez utóbbiaknak kísérleti adatainkkal való egyezése jónak mondható.

A görbe menetéből látható, hogy az elektronszívó szubsztituensek növelik, elektron-donor szubsztituensek pedig csökkentik az acetyl-ion relatív mennyiségét a szubsztituálatlan acetanilid adataihoz képest. Ez a hatás az N-CO kötés gyengítésén, ill. erősítésén keresztül érvényesülhet, mivel a szubsztituensek elektronszívó, ill. -donor effektusa a gyűrűvel konjugált helyzetben lévő szabad elektronpár révén kiterjedhet az N-CO kötésre. A berajzolt egyenesnek a legkisebb hibanégyzetek módszerével meghatározott iránytangense, a reakciókonstans értéke 0,81.

Az összefüggés érvényessége a para-szubsztituált acetanilidekre az irodalomból már részben ismert volt. Orto-szubsztituált izomerekre eddig nem vizsgálták. Az adatokból látható, hogy azon orto-vegyületek, amelyekre a σ^+ értéke ismert, ugyanolyan jól illeszkednek a meghatározott egyeneshez, mint a para-szubsztituáltak, vagyis a lineáris korreláció ezekre is érvényesnek tekinthető.

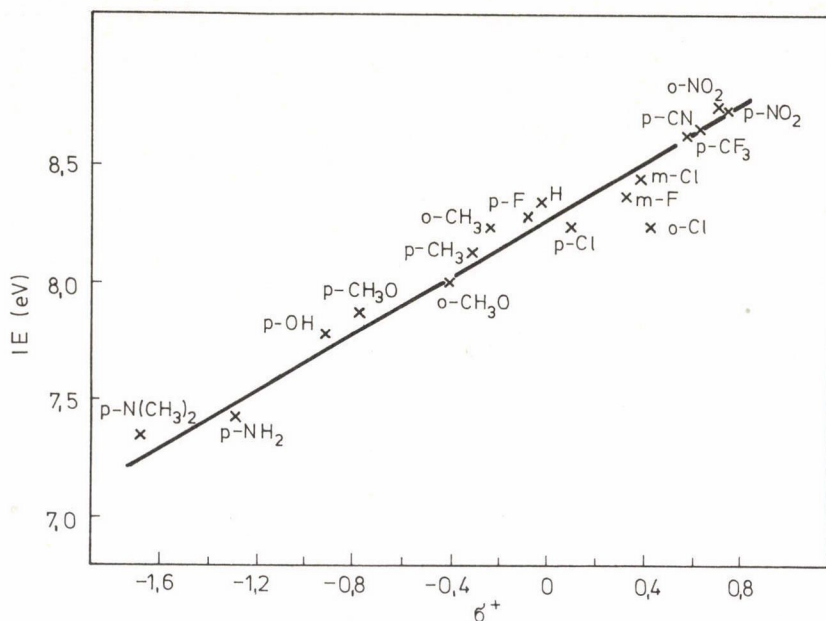


2. ábra. Lineáris szabadentalpia összefüggés az acetanilidek (2) folyamatára

A 2. ábrán a szubsztituenseknek az $[M-42]^+$ ionok keletkezésére gyakorolt hatását szemléltetjük. A szubsztituensek hatása erre a folyamatra kisebb mértékű — a reakciókonstans 0,25 —, amelynek oka a reakció összetettebb volta: a sebességhatározó folyamat itt nem az N-CO kötés hasadása, hanem a szubsztituens minőségétől és pozíciójától alig függő, lassúbb hidrogénvándorlás. Az orto-szubsztituált vegyületek adatai itt is hasonlóan illeszkednek az egyeneshez, mint a para-szubsztituáltaké. Hasonló vizsgálatot eddig a benzofenonok körében végeztek [9], ahol szintén érvényesnek találták a lineáris szabadentalpia összefüggést.

A szubsztituens hatás energetikai tanulmányozása céljából meghatároztuk a modell-vegyületek ionizációs energiáját (IE), valamint az $[M-42]^+$ ionok megjelenési energiáját (AE) is. Az ionizációs energia adatokat a σ^+ szubsztituens konstans függvényében a 3. ábra szemlélteti.

Mint ismeretes, heteroatomot nem tartalmazó aromás vegyületek ionizálásakor a gyűrű π -elektronrendszeréből szakad ki egy elektron. A benzolgyűrű szubsztituensei a legfelső betöltött molekulapálya energiáját befolyásolják a gyűrűvel való kölcsönhatás mértékének megfelelően. A szubsztituens-konstans e kölcsönhatás mértéke. Ezzel teljes összhangban G. F. Grable és G. L. Kearns [10] lineáris összefüggést észlelt a mono-szubsztituált benzolok, valamint a para-szubsztituált toluolok ionizációs energiája és a



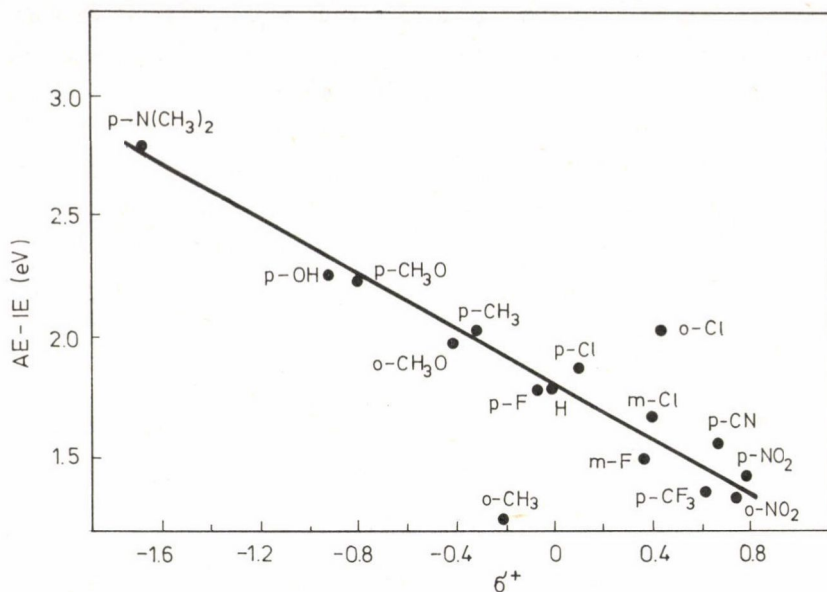
3. ábra. Acetanilidek ionizációs energiájának függése a σ^+ szubsztituens konstansától

σ^+ szubsztituens konstans között. Az egyenesek iránytangense 0,86, ill. 0,75. (A vizsgált vegyületek közül a HO-szubsztituenst tartalmazók adata — fenol és krezol — nem illeszkedik az egyeneshez. Ezt az anomáliát nem értelmezik.)

A szubsztituált acetanilidek esetén az elektronszívó szubsztituenseknek a molekula ionizációs energiáját növelő és az elektron-donor szubsztituenseknek az ionizációs energiát csökkentő hatása lényegesen kisebb mértékű, mint a monoszubsztituált benzol, ill. para-szubsztituált toluol esetén. Az egyenes iránytangense: 0,5. Ez a kisebb szubsztituens hatás alátámasztja a heteroatomot tartalmazó rendszer kiterjedtebb konjugációját.

Mint látható, a legkisebb hibanégyzetek módszerével meghatározott egyenes a mérési pontokat 0,1 eV pontossággal közelíti, kivéve az orto-Cl-acetanilid adatát, amely 0,3 eV-tal kisebb az egyenes alapján vártnál. Értelmezéséhez fel kell tételezni, hogy ez a csökkenés a nagy térigényű Cl szubsztituens és az acetamido-csoport közötti erős kölcsönhatás következménye.

A (2) egyenlettel leírt folyamat kritikus energiájának a szubsztituens konstansától való függését mutatja a 4. ábra. Ennek külön érdekessége, hogy



4. ábra. A (2) folyamat kritikus energiájának függése a σ^+ szubsztituens konstanstól

ez a változás ugyanolyan mértékű, csak ellenkező előjelű, mint az ionizációs energia szubsztituens függésénél látható. Az ionizációs energiát növelő, elektron-szívó szubsztituensek a (2) folyamat kritikus energiáját csökkentik, ezzel szemben az elektron-donor szubsztituensek növelik. Az $(AE-IE)_2-\sigma^+$ adatpárok többsége szintén jól illeszkedik az egyeneshez. Kísérleti hibahatárt ($\pm 0,15$ eV) meghaladó eltérést két vegyület esetén észleltünk: az orto-Cl-acetanilid kritikus energiája nagyobb, míg az orto-CH₃-acetanilidé kisebb az egyenes alapján vártnál.

A lineáris korrelációt tekintve anomális viselkedés arra mutat, hogy az elektronikus orto-effektuson túlmenően érdekes egyéb effektusok is fellépnek e két vegyület esetén.

Az orto-Cl-acetanilidnél a mért kritikus energia lényegesen, mintegy 0,5 eV-tal nagyobb, mint az a görbe menetéből várható lenne. Ez az eltérés részben az ionizációs energia fent tárgyalt csökkenésének a következménye. Ugyanakkor, amint azt megfigyeltük, az o-klór-acetanilid elektronbombázás hatására bekövetkező fragmentációjában kis energián a molekulaion Cl[•] vesztese dominál. A ketén-vesztett ionok keletkezése csak olyan energiáknál válik je-

lentőssé, ahol ennek a folyamatnak a sebessége eléri, illetve meghaladja a párhuzamos Cl-vesztéses reakció sebességét. Ezért a $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3\text{-CH}_2\text{CO}]^+$ ion kísérletileg meghatározható megjelenési energiája nagy kinetikai növekményt tartalmaz a termokémiai értékhez képest. Ezzel összhangban van az is, hogy ennek a folyamatnak a metastabilis csúcsa nem észlelhető.

Az orto- CH_3 -acetanilid esetén a (2) folyamatra meghatározott kritikus energia 0,68 eV-tal kisebb az $(\text{AE-IE})_2 - \sigma^+$ egyens alapján vártnál. Ez a kisebb érték abból adódik, hogy itt a keténvesztés mellett más, energetikailag kedvezőbb, intramolekuláris reakció is lejátszódik. E feltevésünket sikerült részletes metastabilis és energetikai vizsgálatok útján alátámasztani. Ezek eredményeit, valamint az azokból levont további következtetéseket ld. később.

$[\text{M-42}]^+$ ionok szerkezetének tanulmányozása

Orto- és para-izomer párok összehasonlítása

Az előbbieken a ketén vesztéses folyamat mechanizmusára vonatkozó megállapítás csak akkor lehet érvényes, ha e folyamat nem társul az $[\text{M-42}]^+$ ionok átrendeződésével.

A különböző helyzetben szubsztituált acetanilidek, különösen a para- és meta-szubsztituáltak (és számos esetben az orto-szubsztituáltak) 70 eV-os tömegspektrumaik nagy hasonlóságot mutatnak. Tömegspektrumaik alapján nem mindegyik esetben válaszolható meg, hogy a tovább-bomló izomerek ketén-vesztett ionjainak szerkezete közös-e, vagy az anyaionhoz hasonlóan, különböző. Kivétel ebből a szempontból a trifluorometil-származékok esete, ahol a keténvesztéssel létrejött és tovább-bomló ionok eltérő szerkezete egyértelműen igazolható a tömegspektrumból, hiszen a normál $[\text{M-42}]^+$ ionok további fragmentációs útja az orto- és para-szubsztituált vegyület esetén különböző.

Az ionszerkezetek összehasonlítása céljából több orto- és para-izomer párt részletesebb vizsgálatnak vetettük alá.

A nitro-, a metoxi- és a fluor-szubsztituált izomer párok tovább-bomló $[\text{M-42}]^+$ ionjainak szerkezetét a metastabilis karakterisztika módszere alapján eltérőnek találtuk (ld. 1. táblázat).

X:Cl esetén a metastabilis karakterisztika adatok közötti különbség nem meggyőző. Ráadásul a vizsgált folyamatok kritikus energiája az orto- és para-izomer párokra a HCN vesztéses folyamatra $\text{AE}(127 \xrightarrow{\text{X}} 100) = 4,2 \pm 0,2 \text{ eV}$ (o), ill. $4,15 \pm 0,2 \text{ eV}$ (p) és a klórvesztésre $\text{AE}(127 \xrightarrow{\text{X}} 92) = 4,1 \pm 0,2 \text{ eV}$

1. táblázat

Metastabilis karakterisztika adatok az $[M-42]^+$ ionokra
(az 1. erőtermentes szakaszban mért intenzitások alapján)

X	Vizsgált metastabilis folyamat	Metastabilis átmenetek gyakorisági aránya	Orto	Para
NO_2	$[M-42]^+$ (138) <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> $\begin{array}{l} \xrightarrow{-\text{NO}} 108 \\ \xrightarrow{-\text{NO}_2} 92 \end{array}$ </div>	$\frac{m^*(138 \rightarrow 108)}{m^*(138 \rightarrow 92)}$	0,66	36
CH_3O	$[M-42]^+$ (123) <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> $\begin{array}{l} \xrightarrow{-\text{CH}_3} 108 \\ \begin{array}{l} \xrightarrow{-\text{HCN}} 81 \\ \xrightarrow{-\text{CO}} 80 \\ \xrightarrow{-\text{HCO}} 79 \end{array} \end{array}$ </div>	$\frac{m^*(108 \rightarrow 81)}{m^*(108 \rightarrow 80)}$ $\frac{m^*(108 \rightarrow 79)}{m^*(108 \rightarrow 80)}$	0,038 0,06	0,12 0,027
F	$[M-42]^+$ (111) <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> $\begin{array}{l} \xrightarrow{-\text{HCN}} 84 \\ \xrightarrow{-\text{HF}} 91 \end{array}$ </div>	$\frac{m^*(111 \rightarrow 84)}{m^*(111 \rightarrow 91)}$	1,2	3,6
Cl	$[M-42]^+$ (127) <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> $\begin{array}{l} \xrightarrow{-\text{HCN}} 100 \\ \xrightarrow{-\text{Cl}} 92 \end{array}$ </div>	$\frac{m^*(127 \rightarrow 100)}{m^*(127 \rightarrow 92)}$	1,09	1,37

(o), ill. $4,2 \pm 0,2$ eV (p), vagyis a kísérleti hibahatáron belül megegyezett. Tekintettel arra, hogy ezek rendkívül nagy kritikus energiájú folyamatok, így várható, hogy csak a nagymértékben gerjesztett $[M-42]^+$ ionok képesek e tovább-bomlásra. A szerkezeti egyezés tehát ezekre a gerjesztett ionokra lehet jellemző. Azért, hogy a kisebb gerjesztettségű, tovább nem bomló ionok-

2. táblázat

o-, ill. p-Klór-acetanilidek $[M-42]^+$ ionjának CA-spektruma

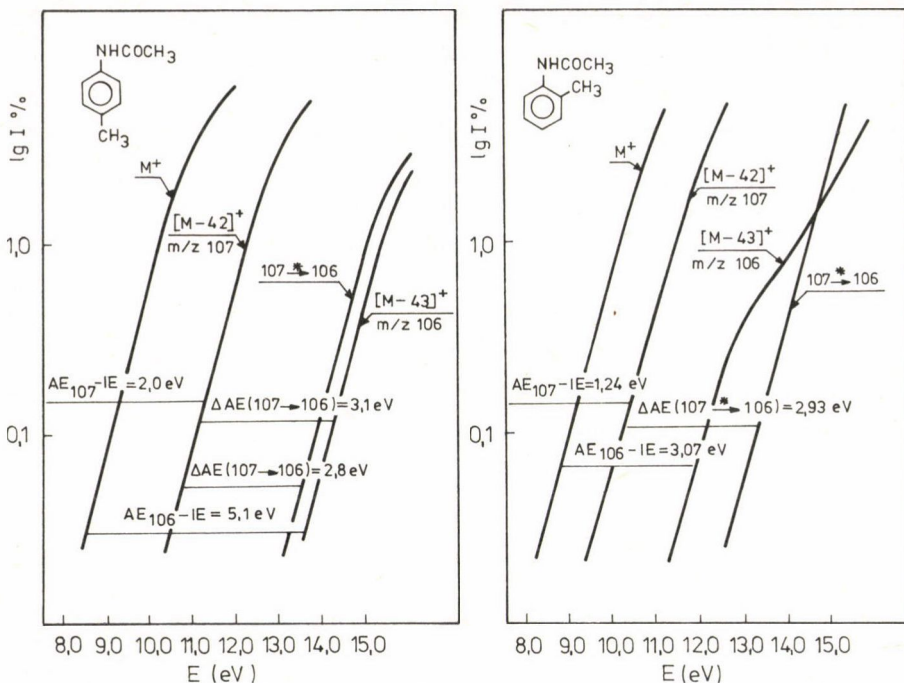
$[M-42]^+ \xrightarrow{-Y} [M-42-Y]^+$		I %	
Y	m/z	orto-Cl	para-Cl
NH ₂	111	7,0	8,0
NH ₃	110	4,0	5,0
CN	101	11	6,2
H ₂ CN	99	100	100
Cl	92	93	68
HCl	91	61	26
H ₂ Cl	90	59	17

ról információt kapjunk, az ütközéses aktivációhoz (CA) folyamodtunk. A klór-acetanilidek "lehült" $[M-42]^+$ (m/z 127) ionjait levegővel való ütközéssel gerjesztettük. Az m/z 127 ionok tisztán ütközéses gerjesztéssel indukált folyamatainak gyakoriságát a 2. táblázat tartalmazza. Az adatokból látható, hogy az o-Cl-acetanilidnél a Cl, HCl és H₂Cl veszteségek lényegesen nagyobb gyakorisággal fordulnak elő, mint a p-Cl-acetanilid esetén és ezen folyamatok aránya között is jelentős eltérés mutatkozik. Tehát az ütközéssel gerjesztett $[M-42]^+$ ionok különbözőek a kétféle izomer esetén. Ebből viszont arra lehet következtetni, hogy az aktiválást megelőző állapotban, a kéténvesztett, önálló bomlásra képtelen $[M-42]^+$ ionok eltérő szerkezetűek.

X:CH₃ esetében a kéténvesztett ionok ($[M-42]^+$ m/z 107), amelyek összegképlete megegyezik a toluidinek összegképletével, H⁺ gyök leadására képesek, tömegspektrumaik második legintenzívebb ionját, az m/z 106 iont szolgáltatva.

Az $[M-42]^+$ ionok szerkezeti azonosságának, illetve eltéréseinek kimutatása céljából az m/z 107-es ionok tovább-bomlási folyamatának, a $107 \longrightarrow 106$ átmenetnek az energetikai és metastabilis csúcsalak analizisét egyaránt elvégeztük.

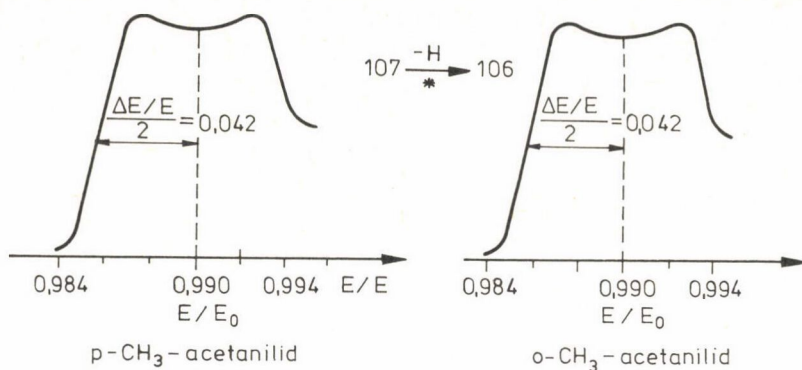
Mivel az m/z 106 ionok más úton is képződnek az orto-szubsztituált vegyület esetében (ld. 5. ábra), ezért a $107 \longrightarrow 106$ metastabilis folyamat



5. ábra. Para- és orto- CH_3 -acetanilideknél észlelt néhány ion ionizációs-hatásfok görbéje

kritikus energiáját határoztuk meg $\{ \Delta AE(107 \longrightarrow 106)$ helyett $\Delta AE(107 \xrightarrow{*} 106) \}$. A $\Delta AE(107 \xrightarrow{*} 106)$ értéke a két izomer esetén a kísérleti hibahatáron belül azonos. Megjegyezzük, hogy az energetikai adatok alapján a para-izomernél az $[M-43]^+$ (m/z 106) ionok közvetlen képződése a molekulai-onból több, mint 5,0 eV kritikus energiát igényelne, így nem valószínű. Az orto-izomer esetében a közvetlen út is lehetséges: $AE[M-43]-IE = 3,07 \pm 0,2$ eV.

A metastabilis csúcs alakját az ESA feszültségének a változtatásával határoztuk meg. A $107 \xrightarrow{*} 106$ átmenetre az 1. erőtermentes szakaszban megfigyelt csúcs-alakot a 6. ábrán mutatjuk be. Az izomer párra kapott görbék azonos alakú és félérték-szélességű csúcsokat szolgáltattak. A görbék lapos alakja nagy kinetikus energia felszabadulásra utal. Az eredmények arra engednek következtetni, hogy itt közös mechanizmus, azonos átmenti komplexum vezet az m/z 106⁺ ionokhoz. Ez pedig az m/z 107⁺ ionok megegyező, közös



6. ábra. A CH_3 -acetanilideknél észlelt $107 \longrightarrow 106^+$ átmenetnek megfelelő metastabilis csúcsok alakja

szerkezetét valószínűsíti. Az energetikai mérések, valamint a metastabilis csúcsalak analízis eredményei tehát úgy értelmezhetők, hogy az $[\text{M}-42]^+$ ionok keletkezése a metil-acetanilidek esetén nem ugyanolyan mechanizmussal megy végbe, mint a többi esetben, hanem a keténvesztéssel egy időben közös szerkezethez vezető izomerizáció is bekövetkezik. Ez a folyamat magyarázhatja az $o\text{-CH}_3$ -acetanilid esetében tapasztalt anomális eltérést az $(\text{AE}-\text{IE})_2 - \sigma^+$ korrelációtól (ld. 4. ábra). A molekulaionok átizomerizálódása a keténvesztést megelőzően kizárható, azok eltérő energetikai adatai alapján (ld. 5. ábra).

Termokémiai vizsgálatok

Az acetanilid (2) egyenletben leírt keténvesztési folyamatára az alábbi termokémiai egyenlet írható fel:

$$\text{AE}[\text{M}-42]^+ \cdot = \Delta H^{\circ}([\text{M}-42]^+ \cdot) + \Delta H^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^{\circ}(\text{M}) + E_e, \quad (3)$$

ahol $E_e \cong 0$.

ΔH° képződéshő értékek a ketén kivételével sajnos nem ismeretesek, így nincs mód az ionképződéshők meghatározására és összehasonlítására. Ugyanakkor a (3) egyenletet alkalmazva bármely szubsztituált és a szubsztituátlan acetanilidre (M_X , ill. M_H), majd a két egyenletet kivonva egymásból kapjuk:

$$AE[M_X-42]^+ \cdot - AE[M_H-42]^+ \cdot \cong \{ \Delta H^0[M_X-42]^+ \cdot - \Delta H^0[M_H-42]^+ \cdot \} - \{ \Delta H^0(M_X) - \Delta H^0(M_H) \}. \quad (4)$$

A (4) egyenlet bal oldalán álló különbség jó közelítéssel zérus. Belátható ez a 3. és 4. ábra adatai alapján. Ugyanis, ha az orto-Cl-, valamint az orto-CH₃-acetanilid AE adatát figyelmen kívül hagyjuk, ezek az értékek a kísérleti hibahatáron belül ($\pm 0,2$ eV) függetlenek X minőségétől (középértékük $9,9 \pm 0,2$ eV). Ebből viszont következik, hogy a (4) egyenlet jobb oldalán álló különbség is közelítőleg zérus, vagyis az $[M-42]^+ \cdot$ ionok szubsztituens okozta képződéshő növekedése közel azonos a semleges acetanilid molekulák esetében jelentkező, szubsztituens által okozott képződéshő növekménnyel.

Ez az érdekes eredmény szintén arra enged következtetni, hogy az $[M-42]^+ \cdot$ ionok általában anilin szerkezetűek. (Kivétel az acetyl-toluidinek esete.)

Intramolekuláris orto-szubsztitúciós reakciók, az $[M-X]^+ \cdot$ ionok szerkezetvizsgálata

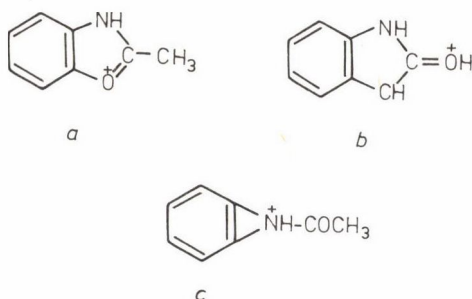
Orto-szubsztituens lehasadását a molekulaionból négy vizsgált vegyület — az o-CH₃O-, o-F-, o-NO₂- és az o-Cl-acetanilid — esetén figyeltük meg. Ezek az $[M-X]^+ \cdot$ típusú, m/z 134 ionok sem a szubsztituálatlan, sem a meta-, ill. para-szubsztituált acetanilideknél egyáltalán nem jelennek meg. Az orto-szubsztituált vegyületek körében is — az o-Cl- (I = 23%) és o-NO₂-acetanilidek (I = 4,0%) kivételével — kis, 2% alatti intenzitású csúcsok. Ezért a vizsgálataink csak az o-Cl- és o-NO₂-acetanilidekre terjedtek ki.

Az orto-szubsztituált acetanilidek $[M-X]^+ \cdot$ ionja az

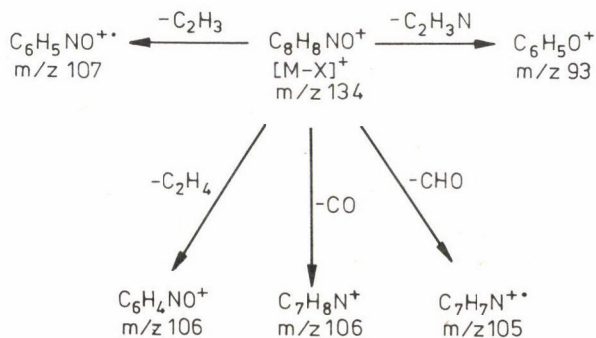


folyamat során képződik, a folyamat valószínűleg intramolekuláris orto-szubsztitúciós reakció. Ugyanis az X szubsztituens lehasadásának gyakorisága 70 eV-on lényegesen kisebb, mint a keténvesztésé, de relatív intenzitása nő, ha az ionizáló elektronok energiája csökken. Ez a tény az egyszerű homolitikus hasadás ellen és a folyamat átrendeződéses jellege mellett szól. Erre mutatnak az energetikai adatok is. A Cl^{·-}, ill. a NO₂^{·-}-csoport vesztéssel járó (5) folyamat kritikus energiája sokkal kisebb, mint a párhuzamos keténvesztéses (2) folyamaté (pl.: X:o-Cl, (AE-IE)₅ = 0,9 eV; (AE-IE)₂ = 2,6 eV).

Tehát az (5) látszólag egyszerű kötés-hasadással járó folyamat energetikailag kedvezőbb a keténvesztéses (2) átrendeződéses folyamatnál. Az intramolekuláris helyettesítés mellett szól az is, hogy a 2,6-diklór-acetanilid [12] Cl⁻-vesztésének a keténvesztéshez viszonyított relatív gyakorisága megegyezik az o-Cl-acetanilidével. Az (5) folyamat során létrejött m/z 134, C₈H₈NO összegképletű [M-X]⁺ ionok keletkezésekor tehát gyűrűzáródáshoz vezető, molekulán belüli orto-szubsztitúció játszódik le. Ebben elvileg részt vehet az acetamido rész oxigénje, a CH₃-csoport C-atomja, illetve a N-atom is az a, b, ill. c szerkezetű ionokat szolgáltatva:



A kondenzált gyűrűs szerkezetű termék-ionok aktuális szerkezetének, valamint a különböző eredetű m/z 134 ionok szerkezeti azonosságának vagy különbözőségének eldöntése végett részletesen vizsgáltuk az [M-X]⁺ ionok tovább-bomlását. Ezek az ionok rendkívül stabilisak, csak minimális mértékben fragmentálódnak. A 70 eV-os tömegspektrumban az m/z 134 ionból levezethető fragmensek intenzitása 2% alatt van. Az [M-X]⁺ ionoknak — az 1. erőtermentes részben elbomló metastabilis ioncsúcsok megfigyelése, valamint a normál ionok pontos tömegmérése alapján megállapított — tovább-bomlási útjait a 2. bomlási séma mutatja.



3. táblázat

o-Klór és -Nitro-acetanilidek $[M-X]^+$ ionjainak metastabilis
leány-ion spektruma

m/z	$[M-X]^+ - Y$ összegképlet	I %		Y	Javasolt szerkezet
		X: o-Cl	X: o-NO ₂		
107	C ₆ H ₅ NO	20	19	C ₂ H ₃	<u>a</u>
106	C ₆ H ₄ NO } C ₇ H ₈ N }	24	18	{ C ₂ H ₄ CO }	<u>a</u> <u>b</u>
105	C ₇ H ₇ N	21	18	CHO	<u>b</u>
93	C ₆ H ₅ O	100	100	C ₂ H ₃ N	<u>a</u>

A különböző eredetű $[M-X]^+$ ionoknál azonos típusú folyamatokat figyelünk meg. A 3. táblázatban összefoglaltuk ezen adatokat, együtt a megfelelő metastabilis csúcsok relatív intenzitás értékeivel, valamint megadtuk azt az ionszerkezetet is, amelyből a folyamatot értelmezzük

Mivel az észlelt metastabilis fragmentációs folyamatok egyike sem vezethető le további átrendeződések figyelembe vétele nélkül a c szerkezetből, az m/z 134 ion szerkezetére a c szerkezeti alternatíva valószínűtlen. A különböző egyéb veszteségek vagy csak az a, vagy csak a b szerkezetekből értelmezhetők. Ez pedig a kétféle ionszerkezet egyidejű jelenlétét támasztja alá. A metastabilis folyamatoknak a két vegyület esetén észlelt közel azonos relatív gyakoriságából (ld. 3. táblázat) az a és b szerkezetek közelítőleg ugyanolyan arányára következtetünk, vagyis az m/z 134 ionokban az a és b szerkezet aránya közel független a szubsztituens minőségétől.

Kísérleti körülmények

A vizsgálatok túlnyomó részét AEI MS 902 típusú, kettős fókuszálású tömegspektrométerrel (Budapest) végeztük; a CA mérések MM-ZAB-2F típusú, ún. fordított geometriájú készülékkel (Milánó) történtek. Az alkalmazott metastabilis ion detektálási módszerekre vonatkozóan ld. [13]. A vizsgált vegyületek gázkromatográfiásan tiszta anyagok voltak. Az ionizációs és megjelenési energiák meghatározásához belső standardként benzolt használtunk és a méréseket a Lossing-féle ún. "semilog-plot" technikával értékeltük.

Ezúton mondunk köszönetet Dr. A. Selva professzornak (Istituto di Chimica del Politecnico, Milano) a CA felvételek elkészítéséért.

ÖSSZEFOGLALÁS

Orto-szubsztituensek hatásának felderítése céljából részletes összehasonlító vizsgálatokat végeztünk a tömegspektrometria korszerű ionszerkezet-vizsgáló módszereinek komplex alkalmazásával orto- és para-szubsztituált acetanilidek körében ($X-C_6H_4-NHCOCH_3$, ahol X: $N(CH_3)_2$, NH_2 , Me, OMe, OH, F, Cl, CF_3 , NO_2).

Az ^{15}N -NH-CO kötés homolitikus (1) és H-migrációval kombinált (2) hasadási folyamatára a para-szubsztituáltaknál észlelt lineáris szabadentalpia összefüggést érvényesnek találtuk az orto-szubsztituensek esetén is.

Az acetanilidek ionizációs energiája, valamint a (2) folyamat kritikus energiája és a Brown-féle szubsztituens konstans közötti lineáris kapcsolat érvényes az orto-szubsztituált vegyületekre is. Anomális viselkedést mindössze o-Cl- és o- CH_3 -származék esetén észleltünk, amely előbbi esetén egy, a (2) folyamattal konkurrens, energetikailag kedvezőbb folyamat "kinetikus shift"-jével, az utóbbi izomer esetén pedig vázátrendeződéssel kapcsolatos.

Az o-Cl- és o- NO_2 -acetanilid fragmentációjában intramolekuláris orto-szubsztitúciós folyamatokat mutattunk ki.

SUMMARY

A detailed and comparative study on mass spectrometric behaviour of a series of ortho and para substituted acetanilides ($X-C_6H_4-NHCOCH_3$, where X: $N(CH_3)_2$, NH_2 , Me, OMe, OH, H, F, Cl, CF_3 , NO_2) has been accomplished using energetic and kinetic methods combined with other ion structure identification techniques.

The main results of this study are as follows:

The validity of the linear free-energy relationship for the primary loss of a ketene molecule as well as for the formation of CH_2CO^+ ion from M^+ has been found to exist also for ortho substituted compounds.

A linear correlation between the ionization energy (IE) of M and the Brown substituent constant was obtained. A similar relationship exists for the critical energy [$\Delta(AE-IE)$] values of $[M-C_2H_2O]^+$ ions excepting the cases of o-chloro- and o-methylacetanilides. This anomalous behaviour of these compounds is a consequence of a competing kinetic shift for the former, while for the latter it is due to a skeletal rearrangement, as the ion structural studies indicated.

Intramolecular ortho substitution reactions leading to $[M-X]^+$ ions have been observed in the fragmentation of o-Cl and o- NO_2 compounds. The product ions seemed to be a mixture of at least two isomeric structures of fused ring with an abundance ratio independent of X.

IRODALOM

1. M. A. Baldwin, A. G. Loudon, A. Maccoll, K. S. Webb: *Org. Mass Spectrom.* 11, 1181 (1976).
2. Gy. Bujtás, J. Tamás: *Adv. in Mass Spectrom.*, Vol. 7, 1251 (1978).
Gy. Bujtás, J. Tamás: *Org. Mass Spectrom.* 11, 726 (1976).
M. Bihari, J. Tamás, I. Kaposi, J. Rábai: *Adv. in Mass Spectrom.*, Vol. 7, 1362 (1978).
3. K. Kutschel, H. F. Grützmaier: *Org. Mass Spectrom.*, 9, 395 (1974).
K. Kutschel, H. F. Grützmaier: *Org. Mass Spectrom.*, 9, 408 (1974).
4. L. Grehn: *Org. Mass Spectrom.* 12, 267 (1977).
R. Schubert, H. F. Grützmaier: *Org. Mass Spectrom.* 15, 122 (1980).
H. F. Grützmaier: *Org. Mass Spectrom.* 16, 448 (1981).
5. R. H. Shapiro, K. B. Thomer: *Org. Mass Spectrom.* 2, 579 (1969).
A. A. Gamble, J. R. Gilbert, J. G. Tillett: *J. Chem. Soc. (B)*, 1231 (1970).
A. A. Gamble, J. R. Gilbert, J. G. Tillett: *Org. Mass Spectrom.* 3, 1223 (1970).
J. R. Gilbert, J. A. Stace: *Org. Mass Spectrom.* 10, 1032 (1975).
6. M. A. Baldwin, P. C. Cardnell, A. G. Loudon, A. Maccoll, K. S. Webb: *Adv. in Mass Spectrom.*, Vol. 5, 666 (1971).
M. A. Baldwin, A. G. Loudon, A. Maccoll, K. S. Webb: *Org. Mass Spectrom.* 11, 1181 (1976).
S. A. Benezra, M. M. Bursey: *J. Chem. Soc. (B)*, 1515 (1971).
7. A. Streitwieser: *Progr. Phys. Org. Chem.* 1, 27 (1963).
H. C. Brown, Y. Okamoto: *J. Am. Chem. Soc.* 80, 4979 (1958).
8. G. G. Smith, K. K. Lum, J. A. Kirby, J. Posponyl: *J. Org. Chem.* 34, 2092 (1969).
9. K. K. Lum, G. G. Smith, J. A. Kirby, J. Posponyl: *J. Org. Chem.* 34, 2095 (1969).
10. G. F. Grable, G. L. Kearns: *J. Phys. Chem.* 66, 436 (1962).
11. Bujtás Gy., Czira G., Tamás J.: *Kémiai Közlemények* 54, 333 (1980).
12. S. R. Heller, G. W. A. Milne: *NSRDS-NBS 63* (1978) EPA/NIH Mass Spectral Data Base.
13. Tamás J., Besenyey I., Bujtás Gy., Czira G., Hegedűs L.-né, Mák M., Újszászy K., Vékey K.: *XXVII. Magyar Színkép-
elemző Vándorgyűlés előadásai*, Szombathely, 1984, 321 old.

NYOMÁS HATÁSA A CSEPPFOLYÓS VÍZ SZERKEZETÉRE

JANCSÓ GÁBOR, BOPP P.* , PÁLINKÁS GÁBOR** ,
HEINZINGER K.***

(Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest;

*Institut für Physikalische Chemie I, Technische Hochschule, Darmstadt;

**Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest;

***Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz)

A nyomásnak a víz szerkezetére és különböző sajátságaira gyakorolt hatásának vizsgálata elősegítheti a cseppfolyós víz szerkezetének jobb megértését. Ezt jól illusztrálják Stillingger és Rahman [1], valamint Impey, Klein és McDonald [2] nagy sűrűségű vízre ($1,346 \text{ g cm}^{-3}$) vonatkozó molekuladinamikai szimulációs számításai. A fenti szerzők merev vízmolekulák folyadékfázisbani kölcsönhatását leíró potenciálokat (ST2 [3] és MCY [4]) használtak, így nem állt módjukban a molekulák belső rezgéseinek nyomás hatására bekövetkező változásának tanulmányozása.

Célkitűzésünk az volt, hogy flexibilis vízmolekulák kölcsönhatását leíró potenciál felhasználásával, molekuladinamikai (MD) szimuláció segítségével megvizsgáljuk a nyomás növelésének általános hatását a cseppfolyós víz hidrogénkötés hálózatára. A kérdések közül néhány, amelyre választ kerestünk, a következők voltak: mennyi az első szomszédok száma a nagynyomású vízben és hány kapcsolódik közülük hidrogénkötéssel egy központi molekulához? Szétszaktítja-e a nyomás a hidrogénkötéseket, vagy ellenkezőleg, növeli a hidrogénkötések számát? Hasonlóvá válik-e nagy nyomáson a cseppfolyós víz szerkezete az egyatomos folyadékokéhoz? Hogyan befolyásolja a nyomás a víz öndiffúzió-koefficiensét és a molekula gátolt translációját, rotációját és belső rezgési frekvenciáit?

A munka során először egy, a víz-víz kölcsönhatást megfelelő módon leíró potenciált kellett konstruálnunk, melynek felhasználásával azután elvégeztük a közönséges, valamint nagy nyomás alatt lévő víz molekuladinamikai szimulációját és végül a számítások eredményeit összehasonlítottuk egymással és a rendelkezésre álló kísérleti eredményekkel.

A vízmolekulák kölcsönhatását leíró potenciál

A Rahman, Stillinger és Lemberg [5] által kifejlesztett ún. "central-force potential" a vízmolekulát három különálló tömegpontból állónak tekinti és az atomok közötti kölcsönhatást — függetlenül attól, hogy egy molekulán belüli vagy különböző molekulákhoz tartozó atomokról van-e szó — az atomok egymástól való távolságától függő potenciállal írja le. Ezt az empirikus úton nyert potenciált úgy szerkesztették meg, hogy egyrészt leírja a cseppfolyós víz szerkezeti és dinamikai sajátosságait a kísérleti eredményekkel lehetőleg jó egyezésben, másrészt olyan stabil H_2O molekulákat eredményezzen, amelyekben az atomok rezgőmozgást végezhetnek a megfelelő egyensúlyi geometria körül. Az eredeti potenciált később főleg a kísérletileg észlelt öndiffúzió-koeficiens jobb leírása céljából kismértékben módosították [6]. Mindkét modellben a molekula rezgési frekvenciáit — a harmonikus közelítésben — két egymástól független erőállandó (OH és HH vegyértékrezgési erőállandók) írja le, ennek megfelelően a szimmetrikus vegyértékrezgési frekvencia már a gőzfázisban is magasabb, mint az aszimmetrikus vegyértékrezgési frekvencia, ellentétben a kísérleti eredményekkel [7]. A fenti vízmodellekkel végzett MD számítások szerint a gőzfázisból a folyadékfázisba való átmenet során a szimmetrikus, ill. aszimmetrikus vegyértékrezgés az eredeti "central-force potential" esetében 760, ill. 900 cm^{-1} -gyel az alacsonyabb [5], míg a módosított potenciál esetében 300, ill. 360 cm^{-1} -gyel a magasabb frekvenciák irányába tolik el [8]. Ezeket az értékeket összevetve a kísérleti eredményekkel, melyek szerint mindkét rezgési frekvencia kb. 300 cm^{-1} -gyel csökken a gőz-folyadék fázisátmenet során [9, 10], látható, hogy egyik potenciálváltozat sem megfelelő a nyomás (majd későbbiekben az ionok) hatására bekövetkező frekvenciaeltolódások reális leírására.

Rahman és Stillinger víz-víz kölcsönhatási potenciáljait [5, 6] Buckinghamnek a rezgési frekvenciák oldószer hatására bekövetkező eltolódásának leírására kidolgozott elméletének [11] felhasználásával megvizsgálva megállapítottuk, hogy az OH vegyértékrezgések gőz-folyadék eltolódásának irányát és nagyságát a vegyértékrezgés köbös anharmonikus erőállandója határozza meg [8].

A "central-force potential"-t itt nem részletezett egyéb hátrányainak kiküszöbölése céljából is két részre választottuk szét [12]: az egyik a molekulán belüli kölcsönhatásokat írja le, a másik az intermolekuláris kölcsönhatásokat, mely utóbbira nézve megtartottuk a Stillinger és Rahman potenciál második változatát [6]. Intramolekuláris potenciálként a Carney,

Curtiss és Langhoff által javasolt potenciált [13] használtuk, amely azonban gőzfázisra vonatkozik, így egyes harmad- és negyedrendű anharmonikus erőállandókat megváltoztattunk a kísérletileg észlelt folyadékfázisbeli rezgési frekvenciákkal történő kielégítő egyezés elérése céljából. A MD szimulációkban használt, a víz-víz kölcsönhatásokat leíró intra- és intermolekuláris potenciálok alakja és a bennük szereplő állandók értékei [6, 12]-ben találhatóak meg.

Molekuladinamikai szimuláció

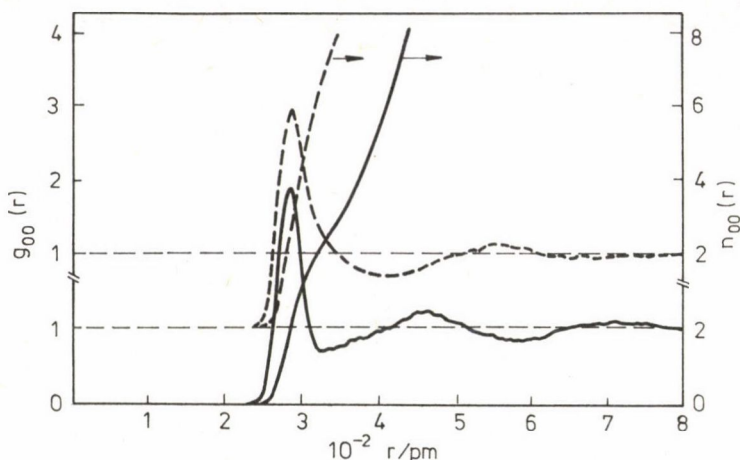
A molekuladinamikai szimulációs számítások részletes leírása, ill. annak a víz (vizes oldatok) esetében alkalmazott technikája több monográfiában megtalálható (ld. pl. [14–16]). Az általunk tanulmányozott rendszer 200 vízmolekulát tartalmazott egy, az 1,346, ill. 0,9718 g cm⁻³ sűrűségnek megfelelő 1645, ill. 1833 pm élhosszúságú kocka alakú dobozba bezárva. A nagy sűrűségű állapot a kísérletileg 81,6 °C-on és 22,0 kbar nyomáson észlelt jég(VI)-jég(VII)-folyadék hármaspontnak felel meg [7], míg a kisebb sűrűség a cseppfolyós vizet normál nyomás (kb. 1 bar) alatt reprezentálja. A klasszikus mozgásegyenleteket 2,5 × 10⁻¹⁶ s időlépésekben, numerikusan oldottuk meg CRAY-1 számítógépen. A szimulációkat a hőmérséklet korrigálása nélkül 10 000 lépésig folytattuk, ami 2,5 ps eltelt időnek felel meg. A nagy sűrűségű (NS), ill. kis sűrűségű víz (KS) átlagos hőmérséklete 77, ill. 63 °C-nak adódott.

Eredmények

A következőkben a teljesség igénye nélkül a cseppfolyós víz szerkezetében és néhány dinamikai sajátosságában nyomás hatására bekövetkező változásokat fogjuk tárgyalni. Az MD szimulációk során kapott eredmények részletesebb leírása [17, 18]-ban található meg.

Oxigén-oxigén párkorrelációs függvény

A molekuladinamikai szimuláció során nyert oxigén-oxigén párkorrelációs függvényeket ($g_{OO}(r)$) az 1. ábrán tüntettük fel. A kis sűrűségű vízben az első-szomszéd oxigén-oxigén távolságnak megfelelő csúcsmaximum 285 pm-nél található, amely 22 kbar nyomás hatására 5 pm-mel tolódik el a kisebb távolságok irányába. Az ST2, ill. MCY potenciállal végzett MD szimulációkból ugyan-



1. ábra. Oxigén-oxigén párcorrelációs függvények ($g_{00}(r)$) és futó integrációs számok ($n_{00}(r)$) (1. szöveg).

—: KS víz; - - -: NS víz

ekkora nyomásnövekedés hatására 3, ill. 4 pm eltolódás adódott [1, 2]. Röntgendiffrakciós vizsgálatokból — melyet 5 kbar nyomásig végeztek — extrapolációval 22 pm-t kaptak az 0-0 első-szomszéd távolság csökkenésére, míg ha a kompresszió során a folyadékszerkezet izotróp összezsugorodását tételezzük fel, 29 pm-t kapunk. 16 kbar nyomásig nehézvízen végzett neutrodiffrakciós vizsgálatok eredményeiből azt a kvalitatív következtetést vonták le, hogy a cseppfolyós vízben a "közeli távolságok" a móltérfogat köbgyökénél kisebb sebességgel csökkennek [20]. Tekintettel arra, hogy a vízmolekulán belüli O-H kötéstávolság a nyomás hatására elhanyagolható mértékben változik (ld. később), az MD szimuláció eredményei alapján megállapíthatjuk, hogy a cseppfolyós víz kompressziója során a sűrűsége növekedés nem az O-H...O hidrogénkötés-távolságok csökkenéséből, hanem az O...O...O szögek deformációjából ered.

Amíg a NS vízben a második csúcs az első csúcs helyének kb. 1,9-szeresénél jelenik meg, addig a KS vízben a két csúcsmaximum helyének aránya a nyitott tetraéderes szerkezetnek megfelelően kb. 1,63. A második maximum és az első minimum helyének a nyomásnövelés hatására nagyobb távolságok irányába történő eltolódása szorosabb illeszkedésű szerkezet kialakulását jelzi a NS vízben [1, 21].

Az első szomszédok számát (n_{00}) a párkorrelációs függvényből kaphatjuk meg az

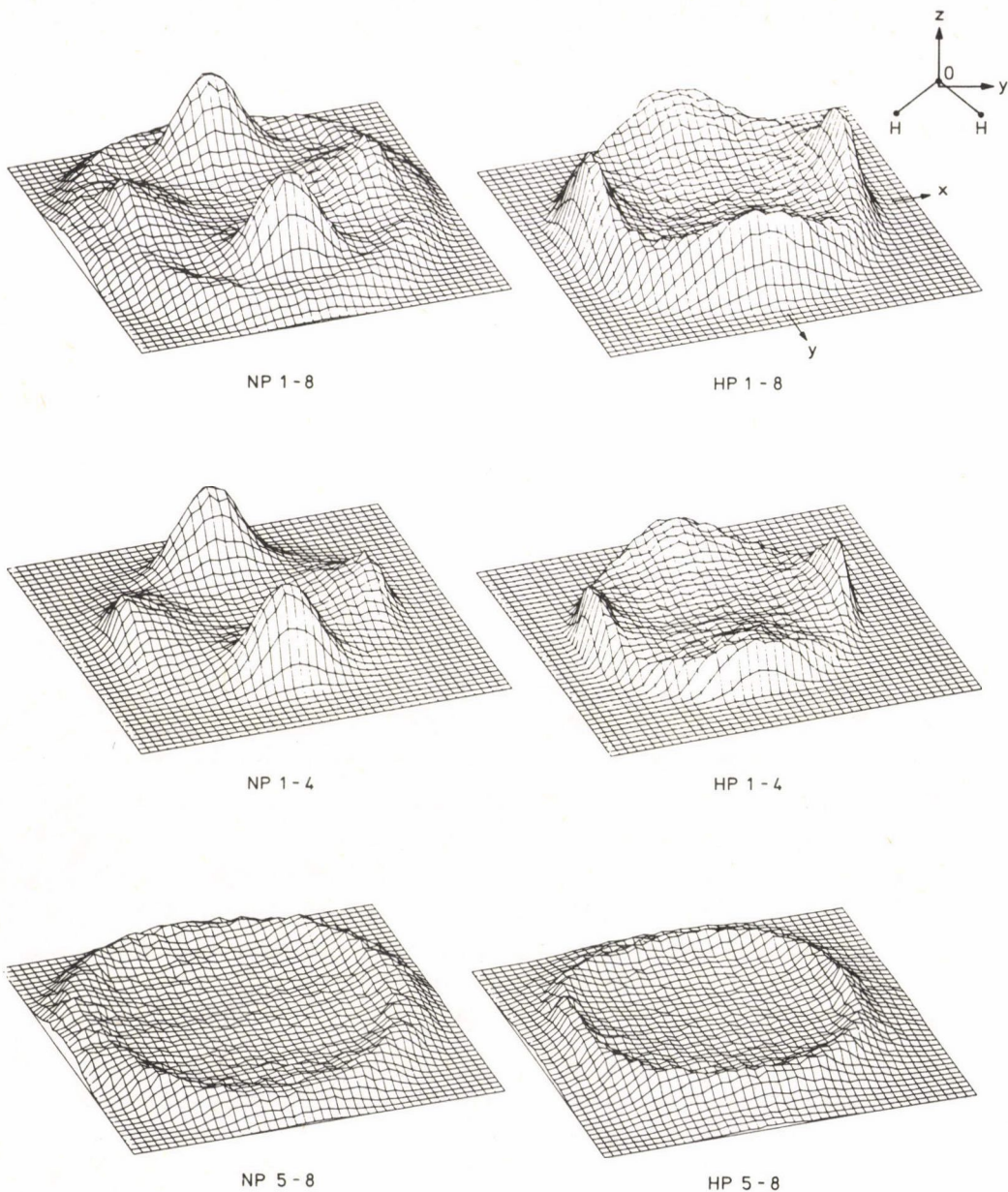
$$n_{00}(r) = 4\pi\rho \int_0^{r_{\min}} g_{00}(r')r'^2 dr'$$

összefüggés felhasználásával, ahol ρ a sűrűség és r_{\min} az első minimum helye a $g_{00}(r)$ függvényben. Ha az integrálást mindkét esetben a KS vízben észlelt első minimumig (328 pm) végezzük, akkor 4,2-t, ill. 7,0-et kapunk az első szomszédok számára a kis, ill. nagy sűrűségű vízben, amely utóbbi érték jól egyezik a jég(VII) fázis megolvadásával bekövetkező térfogatnövekedésből számított 6,9 értékkel [20]. A koordinációs-számban bekövetkező növekedést a második szomszédoknak a központi molekulához való közelebb kerülése okozza.

A víz első koordinációs szférájának szerkezete

A nyomás hatására bekövetkező koordinációszám-növekedés alapján felvetődik a kérdés, hogy milyen a víz első koordinációs szférájának szerkezete a nagy sűrűségű vízben, vajon a sűrűsagnövekedés következtében benyomuló vízmolekulák "egyenértékűek"-e a már eleve ott lévőekkel. A kérdés egy központi molekula körül elhelyezkedő legközelebbi szomszédmolekulák sűrűség eloszlásának vizsgálatával tanulmányozható [22].

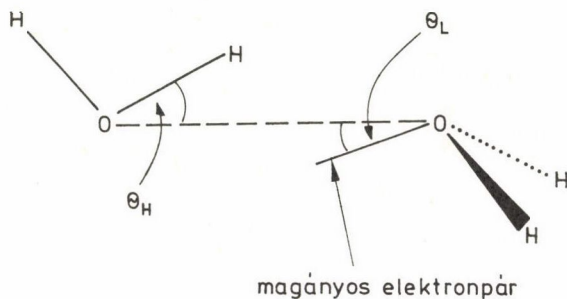
E célból egy molekulához rögzített koordináta-rendszert definiáltunk oly módon, hogy a központi molekula síkja egybeesik a koordináta-rendszer yz síkjával, az origót a molekula tömegközéppontja képezi és az oxigénatom a pozitív z irányba mutat (ld. 2. ábra). A 2. ábrán az oxigénatomok pozícióinak a koordináta-rendszer xy síkjára való vetületét láthatjuk külön az első nyolc legközelebbi szomszédra, majd azon belül külön az első, ill. második legközelebbi négy szomszédra. (Az ábrán látható négy csúcs a legközelebbi négy szomszéd oxigénatom pozíciójának felel meg.) Látható, hogy a nagy sűrűségű vízben a tetraéderes helyek kevésbé preferáltak, mint a kis sűrűségű vízben. Az NS vízben az 5-8 első szomszéd molekula közelebb került a központi molekulához, mint a KS vízben a második szomszédok, de nem részesítik előnyben a tetraéderes helyeket. A fentiekből arra következtethetünk, hogy a nagy sűrűségű víz első koordinációs szférája két különböző típusú molekulából áll, azaz a nyomásnövekedés hatására a központi molekula szomszédságába kerülő vízmolekulák egy "alhéjat" képeznek az első koordinációs szférán belül. Ha-



2. ábra. Egy központi molekula körül elhelyezkedő szomszéd-molekulák oxigénatom-pozíciói eloszlásának vetülete az ábrán definiált koordináta-rendszer xy síkjára.

NP: kis sűrűségű víz; HP: nagy sűrűségű víz.

A számok a szomszédok számát jelzik



3. ábra. A hidrogénkötés-szögek definíciója

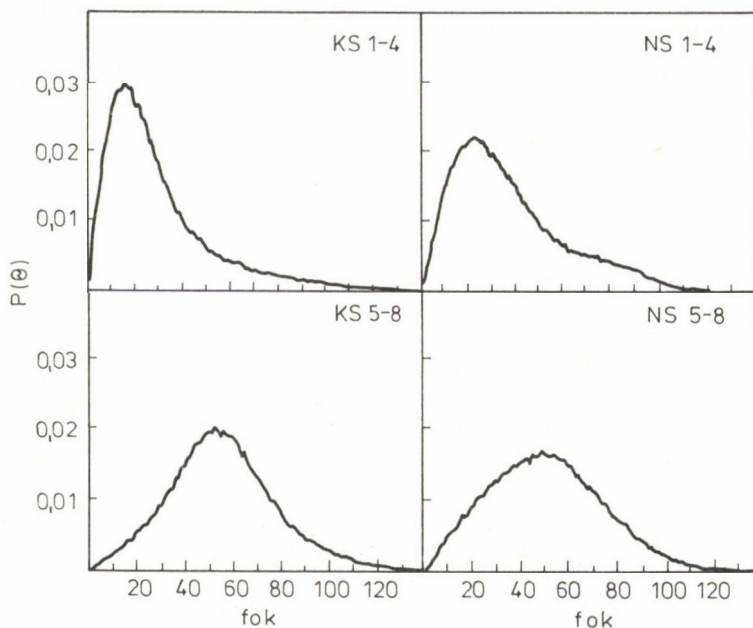
sonló következtetésre jutottak a másik két, nagy sűrűségű vízre vonatkozó MD szimuláció eredményei alapján is [1, 2].

Hidrogénkötés-szögek eloszlása

A hidrogénkötés-szögek általunk alkalmazott definícióját a 3. ábrán tüntettük fel. A két hidrogénkötés-szög (θ_H és θ_L) átlagának eloszlását a különböző típusú szomszédmolekulák esetében a 4. ábrán mutatjuk be. A KS és NS vízben a négy legközelebbi szomszéd hidrogénkötés-szögének átlagértékében fennálló különbség (4°), főként azonban a szögeloszlás nyomás hatására bekövetkező kiszélesedése arra utal, hogy a hidrogénkötések elgörbülnek a folyadék kompressziója során, ami összhangban van az $0 \dots 0 \dots 0$ szögek elhajlására korábban levont következtetésünkkel. A vártnak megfelelően a KS vízben a második legközelebbi négy szomszéd — a hidrogénkötés bármely geometriai definícióját is használva — aligha tekinthető a központi molekulához hidrogénhíddal kötöttnek. Ugyanez vonatkozik az NS vízben a központi molekula 5-8-as számú szomszédjaira, amelyek a hidrogénkötés kialakításának szempontjából általában kedvezőtlen geometriai helyzetben vannak.

Tetraéderes helyek egyidejű betöltöttsége

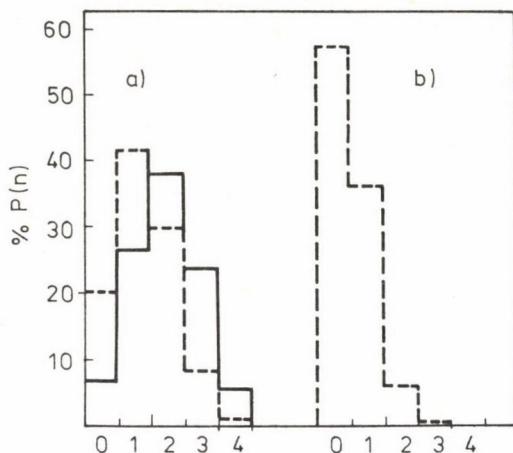
Egy érdekes, a több részecske korrelációval kapcsolatos probléma annak megvizsgálása, hogy egy központi molekula körül elhelyezkedő négy legközelebbi szomszédmolekula milyen gyakran található egyidejűleg a tetraéderes



4. ábra. A θ_H és θ_L hidrogénkötés-szögek átlagának eloszlása ($P(\theta)$) az első négy (1-4) és a második négy (5-8) legközelebbi vízmolekula esetében.

KS: kis sűrűségű víz; NS: nagy sűrűségű víz

irányokban. Annak megállapítására, hogy egy adott vízmolekula oxigénatomja tetraédes irányban helyezkedik-e el vagy sem, meg kell választanunk a tetraédes irányokat kijelölő kúpok nyílásszögét. Miután különböző hidrogénkötés-definíciók felhasználásával arra a következtetésre jutottak, hogy a hidrogénkötés átlagban kb. 20° -kal tér el a lineáristól [23, 24], a kúp nyílásszögének felét 20° -nak vettük. Az 5. ábrán annak a valószínűségét ($P(n)$) tüntettük fel, hogy egy bizonyos számú tetraédes irányban egyidejűleg vízmolekula található. A KS vízben a vízmolekulák csak mintegy 5%-a rendelkezik tökéletes tetraédes környezettel. (Az ST2 vízmodellel végzett számításokból 10% adódott.) Az ábrán látható, hogy a víz kompressziója következtében megnő azoknak az eseteknek az előfordulási valószínűsége, amikor egy vagy egyetlen szomszédmolekula sem található tetraédes irányban. $P(n)$ átlagértéke a kis sűrűségű vízben 1,95, ami azt jelenti, hogy átlagban a négy tetraédes pozícióból csak kettőt foglalnak el egyidejűleg vízmolekulák. Az NS



5. ábra. Egy adott számú tetraéderes irány egyidejű betöltöttségének valószínűsége cseppfolyós vízben.
 a) első négy legközelebbi szomszéd-víz molekula; b) második négy legközelebbi víz molekula.
 —: KS víz; - - -: NS víz

vízben a megfelelő átlagérték 1,3, ill. 0,5 az első, ill. második alhéj molekuláira nézve. (A KS víz második legközelebbi szomszédaira vonatkozó eloszlást nem tüntettük fel az ábrán, mivel ezek a molekulák nem kapcsolódnak hidrogénkötéssel a központi molekulához.) Amennyiben azokat a vízmolekulákat, amelyeknek az oxigénatomjai tetraéderes irányban helyezkednek el, hidrogénkötéssel kötöttnek tekintjük, megállapíthatjuk, hogy növekvő nyomással a hidrogénkötések átlagos száma csökken és a nagy sűrűségű vízben a második alhéjhoz tartozó molekulák nem tekinthetők a központi molekulához hidrogénkötéssel kapcsolódónak. Ezek a következtetések összhangban vannak a hidrogénkötés-szögek eloszlásánál kapott eredményekkel.

A víz öndiffúzió-koefficiense

A vízmolekulák folyadékbani mozgását jellemző, fontos mennyiség a víz öndiffúzió-koefficiense (D), amely a sebesség autokorrelációs-függvényekből kapható meg a Green—Kubo-egyenlet segítségével (ld. pl. [25]):

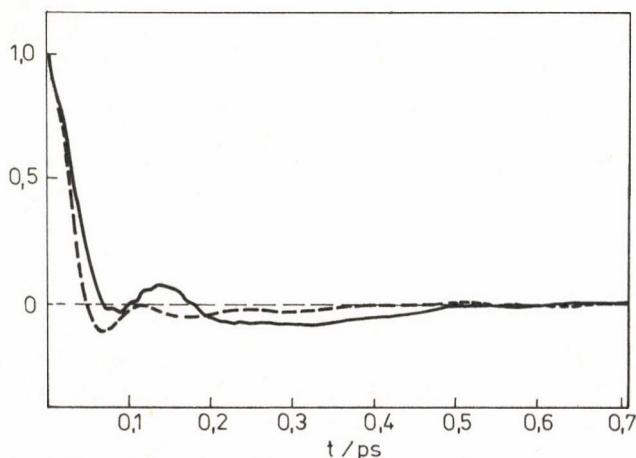
$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t') \rangle dt'$$

Az átlagokat a

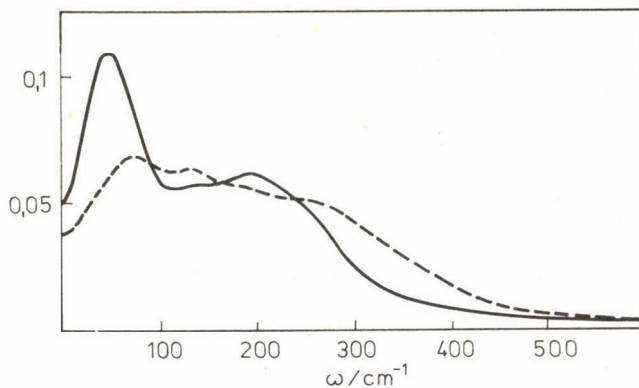
$$\langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle = \frac{1}{N_T N} \sum_{i=1}^{N_T} \sum_{j=1}^N \vec{v}_j(t_i) \cdot \vec{v}_j(t_i + t)$$

összefüggés felhasználásával számítottuk, ahol N a részecskék száma, N_T az időátlagok száma és $\vec{v}_j(t)$ a j -edik részecske sebessége a t időpillanatban.

Az oxigénatomok sebesség autokorrelációs függvényének (ld. 6. ábra, ahol a normált sebesség autokorrelációs függvényt, $\langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle / \langle \vec{v}(0)^2 \rangle$, tüntettük fel) integrálásával $3,1 \pm 0,2 \times 10^{-5}$, ill. $2,0 \pm 0,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ -t nyerünk D értékére a KS, ill. NS vízben. (A kis sűrűségű víz esetében kapott értéket korrigáltuk az MD szimulációk közötti $14 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletkülönbségre.) Wilbur, DeFries és Jonas [26] nehézvíz öndiffúzió-koefficiensét vizsgálták a 10 – $200 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet-tartományban 1 bar és 9 kbar nyomás között. A kísérleti eredmények szerint $77 \text{ }^\circ\text{C}$ -on a nehézvíz öndiffúzió-koeffi-



6. ábra. Az oxigénatomok normált sebesség autokorrelációs függvénye.
—: KS víz; - - -: NS víz

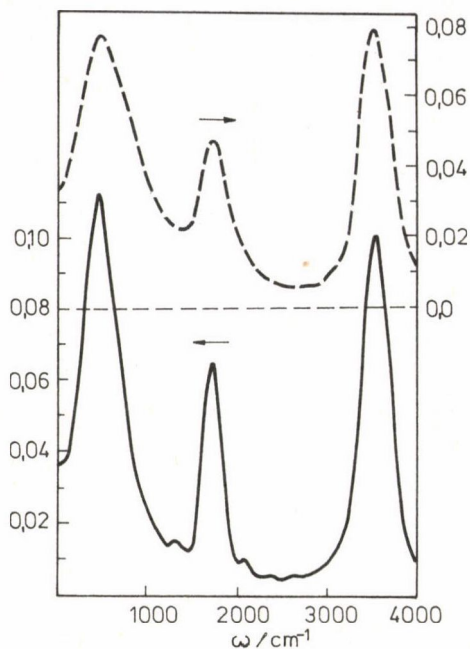


7. ábra. Az oxigénatomok normált sebesség autokorrelációs függvényének Fourier transzformáltja önkényes egységekben megadva.
—: KS víz; - - -: NS víz

ciense kb. 40%-kal csökken a 9 kbar nyomásnak megfelelő 20% sűrűsége növekedés hatására, míg a molekuladinamikai szimulációs számítások a könnyű víz D értékének kb. 30%-os csökkenését mutatják 38% sűrűsége növekedés hatására. Ez az eredmény jobban egyezik a kísérleti eredményekkel, mint az ST2 potenciállal végzett MD szimulációé, ahol 35% sűrűsége növekedés hatására D értéke csak 10%-kal csökkent [1]. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy az MD szimulációs számítások ugyan meglehetősen jól visszaadják az öndiffúzió-koefficiens értékében a nyomás hatására bekövetkező változás irányát és nagyságát, D számított és kísérletileg észlelt abszolút értékei között az eltérés meglehetősen nagy. Így pl. 63 °C-on D kísérleti értéke $4,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [27], szemben a számított $2,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ értékkel. Jobb egyezés elérése céljából szükséges lenne a víz-víz kölcsönhatási potenciál intermolekuláris részének módosítása is, de az eddig egyetlen, erre irányuló próbálkozás kevés eredménnyel járt [6].

Inter- és intramolekuláris rezgések

Az oxigénatomok normált sebesség autokorrelációs függvényének (6. ábra) Fourier transzformáltja, melyet a 7. ábrán tüntettünk fel, a víz alacsony frekvenciájú intermolekuláris rezgéseit felölelő spektrum-tartományba esik. A KS vízben 50 cm^{-1} -nél jelentkező csúcs a hidrogénkötés hajlító rezgéséhez, a 195 cm^{-1} környékén észlelhető széles csúcs a hidrogénkötés nyújtórezgéséhez



8. ábra. A hidrogénatomok normált sebesség autokorrelációs függvényének Fourier transzformáltja önkényes egységekben megadva.

—: KS víz; - - -: NS víz

rendelhető hozzá (ld. pl. [28]). Az 50 cm^{-1} -es csúcs spektrális sűrűségében a nyomásnövekedés hatására bekövetkező jelentős csökkenés, valamint a magasabb frekvenciák irányába történő eltolódás az $0 \dots 0 \dots 0$ szögek eltorzulásának felel meg.

A nyomásnak a librációs és intramolekuláris rezgésekre gyakorolt hatására a hidrogénatomok normált sebesség autokorrelációs függvényének Fourier transzformáltjából következtethetünk, melyeket a 8. ábrán tüntettük fel.

A $300\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ közötti tartomány a vízmolekula librációs mozgásainak felel meg. Látható, hogy a csúcsmaximum kb. 15 cm^{-1} -gyel tolódik el a nyomás növekedésével, és a spektrális sűrűségben bekövetkező változás arra utal, hogy a librációk gátoltabbá válnak a víz sűrűségének növekedtével.

A víz vegyértékrezgéseinek megfelelő csúcsmaximum kb. 10 cm^{-1} -gyel csökken ($3533 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, ill. $3523 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$), míg a deformációs rezgésnek megfelelő csúcsmaximum kb. 15 cm^{-1} -gyel nő (1714 ± 5 és $1729 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$) 22 kbar nyomás hatására. A vízmolekulán belüli átlagos O-H kötéstávolság (KS vízben $97,55 \text{ pm}$)

az MD szimulációs számítások szerint kb. 0,1 pm-mel nő a nyomásnövekedés hatására. Figyelembe véve, hogy spektroszkópiai mérések szerint a H₂O molekula OD vegyértékrezgési frekvenciájának az O-D kötéstávolsággal való változása $-200 \text{ cm}^{-1}/\text{pm}$ [29], az O-H kötéstávolság növekedéséből kb. 20 cm^{-1} adódik az OH vegyértékrezgési frekvencia csökkenésére.

A nyomás hatását a víz Raman-spektrumára Walrafen [30, 31] tanulmányozta 32 °C-on 12 kbar nyomásig, és azt találta, hogy az OH vegyértékrezgés csúcsmaximuma kb. $2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ sebességgel csökken, miközben a deformációs rezgési sáv, valamint a librációs rezgéseknek megfelelő spektrum-tartomány lényegében nem változik. Az OH vegyértékrezgés nyomásfüggésére a számításokból és a spektroszkópiai mérésekből kapott értékek (10–20, ill. 40 cm^{-1}) közötti egyezés kielégítőnek tekinthető. Érdeemes megemlíteni, hogy 22 kbar nyomás hatására az OH vegyértékrezgés frekvenciájának csökkenése lényegesen kisebb, mint a gőz-folyadék fázisátmenetnél bekövetkező csökkenés (kb. 300 cm^{-1} [9, 10]).

A hidrogénatomok sebesség autokorrelációs függvényének Fourier transzformáltjában az OH vegyértékrezgésnek megfelelő csúcs félértékszélességének változása a sűrűsénövekedés következtében csak kb. 50 cm^{-1} -et tesz ki (ld. 8. ábra), ami lényegesen kisebb, mint ami az O-O távolság-eloszlás félértékszélességének (ld. a $g_{OO}(r)$ párkorrelációs függvény első csúcsát az 1. ábrán) növekedése alapján várható lenne (kb. 170 cm^{-1}), figyelembe véve, hogy $\partial \nu_{OH} / \partial r_{OO}$ értéke kb. $13 \text{ cm}^{-1}/\text{pm}$ különböző spektroszkópiai mérések szerint [32–34]. Ez az eredmény alátámasztja azt a nézetet, amely szerint az OH vegyértékrezgések frekvenciáját lényegesen jobban befolyásolja a szomszédos molekulák elrendeződése, mint a vízmolekulák oxigénatomjai közötti távolság [35].

Következtetések

Molekuladinamikai szimulációval tanulmányoztuk a nyomás hatását a cseppfolyós víz szerkezetére és dinamikai sajátosságaira. A számítások eredményei és a kísérleti adatok közötti egyezés kielégítőnek tekinthető, amiből arra következtethetünk, hogy a módosított "central-force potential" várhatóan jól leírja a vizes oldatokban nyomásnövekedés hatására bekövetkező változásokat is. A jelen dolgozatban ismertetett potenciál felhasználásával vizsgáltuk 1,1 m koncentrációjú CaCl₂ vizes oldatának szerkezetét [36], a nyomás hatását 2,2 m vizes NaCl oldat szerkezetére [37, 38] és ionoknak a vízmolekulák belső rezgéseire gyakorolt befolyását [38, 39].

A szerzők egyike (J. G.) e helyen is szeretné köszönetét kifejezni a Max-Planck-Gesellschaft-nak a neki nyújtott ösztöndíjért.

ÖSSZEFOGLALÁS

Molekuladinamikai szimulációs számításokkal vizsgáltuk a nyomás hatását a cseppfolyós víz szerkezetére és egyes dinamikai sajátságaira. A kis és nagy sűrűségű vízre (0,9718 és 1,346 g cm⁻³) kapott eredményeket összehasonlítottuk egymással és a rendelkezésre álló kísérleti adatokkal.

SUMMARY

The effect of pressure on the structure and on some of the dynamical properties of liquid water has been investigated by molecular dynamics simulations. The results obtained for liquid water with densities of 0,9718 and 1,346 g cm⁻³ were compared with each other and with available experimental data.

IRODALOM

1. Stillinger, F. H., Rahman, A.: J. Chem. Phys. 61, 4973 (1974).
2. Impey, R. W., Klein, M. L., McDonald, I. R.: J. Chem. Phys. 74, 647 (1981).
3. Stillinger, F. H., Rahman, A.: J. Chem. Phys. 60, 1545 (1974).
4. Matsuoka, O., Clementi, E., Yoshimine, M.: J. Chem. Phys. 64, 1351 (1976).
5. Rahman, A., Stillinger, F. H., Lemberg, F.: J. Chem. Phys. 63, 5223 (1975).
6. Stillinger, F. H., Rahman, A.: J. Chem. Phys. 68, 666 (1978).
7. Eisenberg, D., Kauzmann, W.: The Structure and Properties of Water. Oxford University Press, London, 1969.
8. Jancsó, G., Bopp, P.: Z. Naturforsch. 38a, 206 (1983).
9. Murphy, W. F., Bernstein, H. J.: J. Phys. Chem. 76, 1147 (1972).
10. Scherer, J. R., Go, M. K., Kint, S.: J. Phys. Chem. 78, 1304 (1974).
11. Buckingham, A. D.: Proc. Roy. Soc. London 248A, 169 (1958); *ibid.* 255A, 32 (1960); Trans. Faraday Soc. 56, 753 (1960).
12. Bopp, P., Jancsó, G., Heinzinger, K.: Chem. Phys. Lett. 98, 129 (1983).

13. Carney, G. D., Curtiss, L. A., Langhoff, S. R.: J. Mol. Spectry. 61, 371 (1976).
14. Heinzinger, K., Riede, W. O., Schaefer, L., Szász, Gy. I.: ACS Symp. Series 86, 1 (1978).
15. Wood, D. W.: Water A Comprehensive Treatise, Vol. 6, Ed. Franks, F., Plenum Press, New York, 1979. p. 279.
16. Heinzinger, K., Bopp, P., Jancsó, G.: Acta Chim. Hung. 121, 27 (1986).
17. Jancsó, G., Bopp, P., Heinzinger, K.: Chem. Phys. 85, 377 (1984).
18. Pálinskás, G., Bopp, P., Jancsó, G., Heinzinger, K.: Z. Naturforsch. 39a, 179 (1984).
19. Gaballa, G. A., Neilson, G. W.: Mol. Phys. 50, 97 (1983).
20. Wu, A. Y., Whalley, E., Dolling, G.: Mol. Phys. 47, 603 (1982).
21. Dahl, L. W., Andersen, H. C.: J. Chem. Phys. 78, 1980 (1983).
22. Pálinskás, G., Radnai, T., Dietz, W., Szász, Gy. I., Heinzinger, K.: Z. Naturforsch. 37a, 1049 (1982).
23. Mezei, M., Beveridge, D. L.: J. Chem. Phys. 74, 622 (1981).
24. Jorgensen, W. L.: Chem. Phys. Lett. 70, 326 (1980).
25. Croxton, C. A.: Introduction to Liquid State Physics. John Wiley and Sons, London, 1975.
26. Wilbur, D. J., DeFries, T., Jonas, J.: J. Chem. Phys. 65, 1783 (1976).
27. Krynicki, K., Green, C. D., Sawyer, D. W.: Faraday Disc. Chem. Soc. 66, 199 (1978).
28. Sceats, M. G., Rice, S. A.: J. Chem. Phys. 72, 3236 (1980).
29. LaPlaca, S. J., Hamilton, W. C., Kamb, B., Prakash, A.: J. Chem. Phys. 58, 567 (1973).
30. Walrafen, G. E.: J. Sol. Chem. 2, 159 (1973).
31. Walrafen, G. E., Abebe, M.: J. Chem. Phys. 68, 4694 (1978).
32. Kell, G. S.: Water and Aqueous Solutions. Ed. Horne, R. A., Wiley-Interscience, New York, 1972. p. 331.
33. Sivakumar, T. C., Chew, H. A. M., Johari, G. P.: Nature 275, 524 (1978).
34. Walrafen, G. E., Abebe, M., Mauer, F. A., Block, S., Piermarini, G. J., Munro, R.: J. Chem. Phys. 77, 2166 (1982).
35. Johari, G. P., Chew, H. A. M.: Nature 303, 604 (1983).
36. Probst, M. M., Radnai, T., Heinzinger, K., Bopp, P., Rode, B. M.: J. Phys. Chem. 89, 753 (1985).
37. Jancsó, G., Heinzinger, K., Radnai, T.: Chem. Phys. Lett. 110, 196 (1984).
38. Jancsó, G., Bopp, P., Heinzinger, K.: Z. Naturforsch. 40a, 1235 (1985).
39. Probst, M. M., Bopp, P., Heinzinger, K., Rode, B. M.: Chem. Phys. Lett. 106, 317 (1984).

KARBONILCSOPORTOK ÉS KÜLÖNBÖZŐ TULAJDONSÁGÚ SZUBSZTITUENSEK KÖLCSÖNHATÁSA
FERROCÉNSZÁRMAZÉKOKBAN

NAGY G. ÁGNES

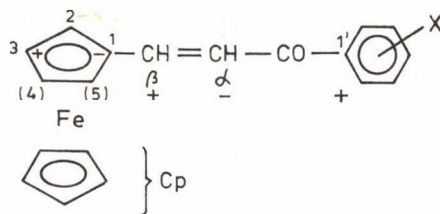
(MTA KFKI Kémiai Főosztály, Budapest)

ŠTEFAN TOMA

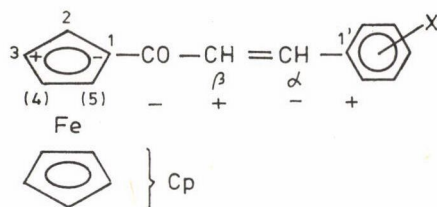
(Comenius Egyetem Szerveskémiai Főosztály, Bratislava)

Metilénhidas ferrocének és ketonszármazékaiknak szerkezetét vizsgáltuk az elmúlt években Mössbauer-, ^{13}C NMR-spektroszkópiával és ciklikus voltametriával [1–4]. E hidas vegyületekben a tri-, tetra- vagy pentametilén-csoportok hídként kapcsolódnak a ferrocén két ciklopentadienil (Cp)-gyűrűjéhez. A hidas ferrocének ketonszármazékaiban pedig a karbonil a metilén-hídban foglal helyet a Cp-gyűrűhöz viszonyítva α vagy β helyzetben. A híd és a karbonilcsoport — vizsgálataink szerint — kétfajta hatást gyakorol a ferrocenil molekulatörzsre: a szubsztituens elektronküldő vagy elektronszívó hatása, illetve a szubsztituensek molekula-geometriát megváltoztató hatása. A metilénhidas ketoferrocénekben — különösen a trimetilénhidas származékokban — a molekula-geometriát deformáló hatást igen erőteljesnek találtuk [3]. A két hatás szeparált tanulmányozása céljából — különös tekintettel a karbonilcsoportra — olyan felépítésű ferrocénszármazékokat kerestünk, amelyben a karbonil viszonylag szabadon illeszkedhet a ferrocenilcsoport Cp-gyűrűihez. E célnak a kalkonanalóg ferrocénszármazékok megfelelő vegyületeknek bizonyultak.

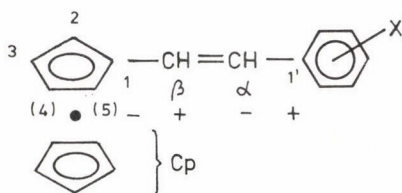
A kalkonanalóg ferrocéneknek két formája lehetséges, attól függően, hogy a kalkon melyik fenilcsoportja van helyettesítve Fe-csoporttal (1. ábra 1. és 2. sorozat). Annak ellenére, hogy ezekben a molekulákban a ferrocenilcsoport és az X szubsztituensek egymástól igen távol helyezkednek el — a két molekulakomponens között egy vinilén-, egy karbonil- és egy fenilcsoport található — a szubsztituensek hatása a vasmagon még jól mérhető ciklikus voltametriás módszerrel, a névlegesen kétértékű vas oxidációs potenciáljának ($E_{1/2}$) megváltozása révén. Jól mérhető továbbá az X szubsztituensek hatása lokálisan az egyes szénatomokon a ^{13}C NMR kémiai eltolódás (δ) megváltozásával. A két méréssorozat segítségével a szubsztituensek hatását lehet össze-



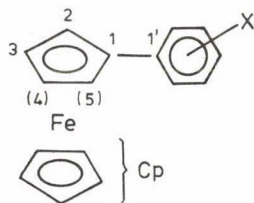
1-aryl-3-ferrocenil-2-propen-1-on (X=H) 1.széria



3-aryl-1-ferrocenil-2-propen-1-on (X=H) 2.széria



1-aryl-2-ferrocenil-eten (X=H) 3.széria



Fenilferrocén (X=H) 4. széria

1. ábra. A vizsgált ferrocénszármazékok sémája.
A plusz és mínusz jelzés az $\delta(\Delta E_{1/2})$ függvények iránytangenseinek előjelét mutatja

hasonlítani különböző felépítésű molekulák között, valamint a molekula-részek szubsztituens-hatást módosító szerepe tanulmányozható.

Kísérleti rész

A kalkonanalóg ferrocénszármazékokat báziskatalizált Claisen–Schmidt-kondenzációval állítottuk elő a megfelelően szubsztituált acetofenonból és ferrocénaldehidből, illetve monoacetilferrocénből és benzaldehidből. A vegyületek tisztaságát az olvadáspontok meghatározásával, TLC-vel és néhány esetben ^1H NMR-vel ellenőriztük. A fenilferrocének és a sztilbénanalóg ferrocénszármazékok előállításí módját és fizikai állandóit korábbi munkáinkban közöltük [5–7].

A három sorozat tagjainak oxidációs potenciálját ciklikus voltammetria segítségével határoztuk meg 0,1 M tetrabutil-ammónium-perklorátot tartalmazó acetonitrilben. Referensként Ag/AgCl (telített) elektródot használtunk; a munka- és segédelektrodok platinából készültek. A mérések oxigénmentes atmoszférában történtek (N_2), belső standard alkalmazásával. Belső standardként ferrocént ($E_{1/2} = 440$ mV), ferrocenil-fenil-ketont ($E_{1/2} = 689$ mV) vagy 11',22'-bisz(tetrametilén)-ferrocént ($E_{1/2} = 270$ mV) használtunk. A belső standard alkalmazása lehetővé tette azt, hogy a ciklikus voltammetriára jellemző hibákat (± 10 mV) nagymértékben csökkentjük (ld. a táblázatokat) [8, 9]. A feszültségváltozás sebessége 66 mV/s volt. Ciklikus voltamméterként Radelkis OH-105 berendezést használtunk. A ferrocénszármazékok ^{13}C NMR spektrumfelvételének pontos körülményei a 10., 11. utalásban találhatóak. A méréseket JEOL JNM-FX 60 spektrométerrel végeztük 15,03 MHz-nél, 10%-os deuterokloroformos oldattal. A minták hőmérséklete 25°C volt. A kémiai eltolódás meghatározásának pontossága 0,1 ppm. Az 5. táblázatban feltüntetett adatokat a legkisebb négyzetek elve alapján számítottuk.

Eredmények

A 2. és 3. ábrán illusztrálásként feltüntettük a két kalkonanalóg ferrocén-sorozat szénatomjainak ^{13}C NMR kémiai eltolódási értékeit a vegyületek oxidációs potenciál-változásának függvényében. Az 1–4. táblázatok a két kalkonanalóg ferrocénszármazékok mérési adatait tartalmazzák a sztilbénanalóg ferrocének és a fenilferrocének adataival együtt. Az 5. táblázatban a négy sorozat $\delta(\Delta E_{1/2})$ függvényadatait a korrelációs együtthatókkal együtt listáztuk. Az 5. táblázat tehát, az ábrákon túlmenően tartalmazza a ferrocenilgyök szubsztituált Cp-gyűrűjében lévő C_1 , $\text{C}_2(\text{C}_5)^*$, $\text{C}_3(\text{C}_4)$ és a szubsztituá-

*A szubsztituált Cp-gyűrű C_2 és C_5 , valamint C_3 és C_4 atomjai azonos helyzetűek és kémiai eltolódási értékük megegyezik.

1. táblázat

Kalkon-analóg ferrocénszármazékok (1. széria Fe-CH=CH-CO-Ph) oxidációs potenciál és ^{13}C kémiai eltolódás értékei

Sor- szám	Szubsztituens	$E_{1/2}$ (mV)	ΔE	C_1	C_2	C_3	C_p	C_α	C_β
				ppm					
1.	H	563 \pm 1	0	79,40	69,02	71,29	69,80	119,40	146,48
2.	p-Br	572 \pm 1	9	79,01	69,07	71,54	69,78	118,38	147,55
3.	p-NO ₂	585 \pm 2	22	78,57	69,33	72,06	69,98	118,18	149,44
4.	p-OCH ₃	552 \pm 1	-11	79,67	68,89	71,09	69,73	119,34	145,44
5.	p-F	569 \pm 1	6	79,14	69,00	71,47	69,78	118,51	147,10
6.	p-CN	472 \pm 2	-91*	78,55	69,26	71,93	69,91	117,99	149,05
7.	p-CH ₃	559 \pm 0,5	-5	79,54	68,97	71,16	69,80	119,60	145,96
8.	m-NO ₂	583 \pm 1	19	78,62	69,39	72,06	69,98	117,54	149,31
9.	m-Cl	577 \pm 2	13	78,89	69,09	71,55	69,80	118,30	147,85

*Kieső pont.

2. táblázat

Kalkon analóg ferrocénszármazékok (2. széria Fe-CO-CH=CH-Ph) oxidációs potenciál és ^{13}C kémiai eltolódás értékei

Sor- szám	Szubsztituens	$E_{1/2}$ (mV)	ΔE	ppm				C_{α}	C_{β}
				C_1	C_3	C_2	C_p		
1.	H	686 \pm 1	0	80,58	72,80	69,72	70,11	140,85	122,95
2.	p-OCH ₃	664 \pm 2	-22	80,76	72,58	69,65	70,04	140,60	120,65
3.	p-Cl	689 \pm 1	3	80,44	72,90	69,72	70,11	139,37	123,32
4.	p-CN	698 \pm 1	12	80,24	73,29	69,85	70,24	138,33	125,98
5.	p-F	684 \pm 1	-2	80,64	72,66	69,73	70,06	139,47	122,97
6.	p-NO ₂	698 \pm 1	12	80,18	73,36	69,85	70,24	137,75	126,63
7.	p-Br	689 \pm 1	3	80,44	72,97	69,78	70,11	139,50	123,45
8.	p-CH ₃	676 \pm 1	-10	80,70	72,64	69,65	70,04	140,86	121,95
9.	m-Cl	690 \pm 1	4	80,31	72,97	69,72	70,11	139,11	124,10
10.	m-NO ₂	700 \pm 1	15	80,18	73,29	69,85	70,24	137,94	125,53

3. táblázat

A sztilbén-analóg ferrocén-származékok (3. széria Fe-CH=CH-Ph) oxidációs potenciál és ^{13}C NMR kémiai eltolódás értékei

Sor- szám	Szubsztituens (X)	$E_{1/2}$ (mV)	$\Delta E_{1/2}$ (mV)	C_1	C_3	C_2	C_p ppm	C'_1	C_β	C_α	σ^*
1.	H	435 \pm 2	-	83,37	69,01	66,84	69,21	137,83	126,84	126,01	0
2.	p-F	441 \pm 2	6	83,22	69,01	66,79	69,18	134,06	126,63	124,82	0,06
3.	m-F	460 \pm 2	25	82,78	69,30	67,04	69,30	140,27	128,52	124,77	0,34
4.	p-Cl	451 \pm 1	16	83,10	69,30	66,97	69,30	136,37	127,72	124,72	0,227
5.	m-CH ₃	437 \pm 3	2	83,37	68,89	66,77	69,13	137,71	126,38	126,06	-0,07
6.	p-CH ₃	428 \pm 1	-7	83,56	68,84	66,70	69,11	135,05	125,72	125,94	-0,17
7.	p-CN	483 \pm 2	48	81,83	69,74	67,31	69,30	142,31	131,59	123,84	0,66
8.	m-NO ₂	478 \pm 2	43	81,91	69,56	67,22	69,27	139,59	131,40	123,31	0,710
9.	p-NO ₂	493 \pm 3	58	81,78	70,04	67,50	69,45	144,41	132,91	123,45	0,778
10.	p-O-C ₂ H ₅	412 \pm 2	-23	83,95	68,72	66,55	69,13	130,57	124,40	125,69	-0,24
11.	p-C ₂ H ₅	427 \pm 1	-8	83,63	68,87	66,72	69,16	135,34	125,79	125,99	-0,151
12.	p-OCH ₃	413 \pm 2	-22	83,93	68,74	66,58	69,13	130,69	124,50	125,62	-0,268
13.	p-CHO	478 \pm 1	43	82,26	69,74	67,34	69,39	144,04	131,52	124,56	0,420

*Hammett konstansok [16].

4. táblázat

Fenilferrocénszármazékok (4. széria) oxidációs potenciál- és ^{13}C kémiai eltolódás értékei

Sor- szám	Szubsztituens	$E_{1/2}$ (mV)	ΔE	C_1	C_3	C_2	C_p
				ppm			
1.	p-H	473 \pm 1	0	85,4	68,8	66,4	69,5
2.	p-OCH ₃	429 \pm 2	-44	85,8	68,4	66,0	69,3
3.	p-COCH ₃	525 \pm 1	52	83,3	70,0	67,0	70,0
4.	p-CHO	536 \pm 1	63	82,9	70,2	67,1	70,0
5.	p-NO ₂	565 \pm 2	92	81,7	70,7	67,4	70,2
6.	m-CHO	516 \pm 5	43	83,6	69,5	66,7	69,7
7.	m-COCH ₃	506 \pm 4	33	84,3	69,3	66,6	69,6
8.	m-OCH ₃	473 \pm 2	0	85,3	68,8	66,7	69,7
9.	m-CF ₃	525 \pm 2	52	83,9	69,6	66,8	69,8
10.	p-COOC ₂ H ₅	521 \pm 1	48	83,6	67,0	70,1	70,1
11.	p-C ₂ H ₅	447 \pm 1	-26	85,9	66,5	68,7	69,4

latlan C_p -gyűrű szénatomjainak, továbbá a C_α , C_β és a C_1' szénatomoknak $\delta(\Delta E_{1/2})$ függvényadatait mind a négy sorozatra vonatkozóan.

A kalkonanalóg ferrocének fent jelzett $\delta(\Delta E_{1/2})$ függvényei között pozitív és negatív iránytangensűeket (IT) találtunk (ld. a 2. és 3. ábrát és az 5. táblázatot). Negatív iránytangensű egyenlete a C_1 és a C_α szénatomoknak van.* A negatív IT azt jelzi, hogy az adott szénatomon az elektronsűrűség az elektrofil X szubsztituens** hatására növekszik. Minél nagyobb a görbe meredeksége, annál nagyobb az elektronsűrűség növekedése (erre a későbbiek folyamán még visszatérünk). A C_2 , C_3 , C_p , C_β és C_1' szénatomok $\delta(\Delta E_{1/2})$ függ-

*A fenilcsoport szénatomjainak δ és $E_{1/2}$ adatai szórnak, a $\delta(\Delta E_{1/2})$ egyenes korrelációs együtthatója nagyon kicsi, ezért a fenilcsoport szénatomjait — a C_1' -t kivéve — itt nem tárgyaljuk.

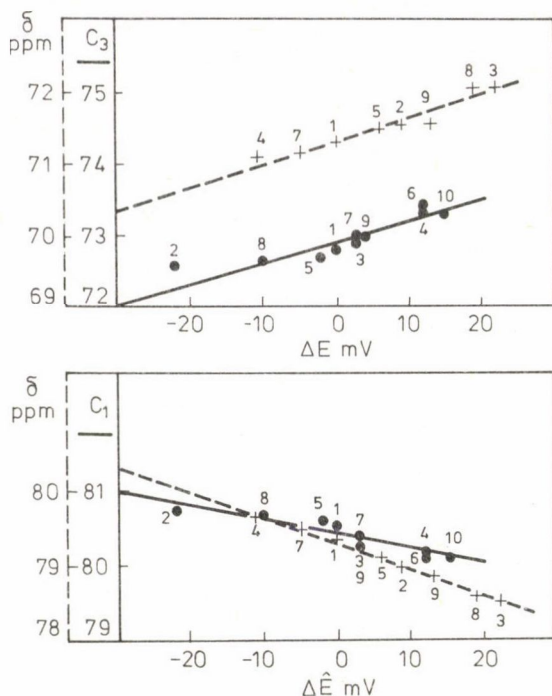
**A szubsztituensek hatásának egyértelmű szemléltetése kedvéért mindig csak az elektrofil szubsztituensek hatását tekintjük.

A kalkon- és sztilbén-analóg ferrocének és fenilferrocén-származékok szénatomjainak $\delta(\Delta E_{1/2})$ függvényeit jellemző adatok

Vegyületek		C_1 (ppm/mV)	C_2 (ppm/mV)	C_3 (ppm/mV)	C_D (ppm/mV)	C_α (ppm/mV)	C_β (ppm/mV)	C_1' (ppm/mV)
$\begin{array}{c} \text{---}^1\text{-CH=CH-CO-}^1 \\ \vdots \quad \beta \quad \alpha \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$	IT*	-3,54	1,38	3,09	0,67	-5,61	12,51	15,83
tengelymetszet (ppm)	TM	79,34	69,00	71,37	69,79	119,03	146,56	137,51
korrelációs koefficiens		0,996	0,91	0,94	0,81	0,90	0,99	0,66
$\begin{array}{c} \text{---}^1\text{-CO-CH=CH-}^1 \\ \vdots \quad \beta \quad \alpha \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$	IT*	-1,81	0,63	2,33	0,64	-8,6	14,28	30,70
tengelymetszet (ppm)	TM	80,47	69,74	72,85	70,12	139,50	123,38	134,37
korrelációs koefficiens		0,93	0,90	0,95	0,88	0,84	0,96	0,86
$\begin{array}{c} \text{---}^1\text{-CH=CH-}^1 \\ \vdots \quad \beta \quad \alpha \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$	IT*	-2,85	1,13	1,57	0,36	-3,23	10,64	15,37
tengelymetszet (ppm)	TM	83,36	66,75	68,99	69,19	125,43	126,51	135,42
korrelációs koefficiens		0,99	0,99	0,98	0,90	0,89	0,99	0,93
$\text{---}^1\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$	IT*	-3,59	0,85	1,71	0,66			11,19
tengelymetszet (ppm)	TM	85,27	66,50	68,97	69,57			138,27
korrelációs koefficiens		0,98	0,92	0,96	0,91			0,92

* = minden értéket meg kell szorozni 10^{-2} -vel.

$\text{---}^1\text{---}$ = ferrocenil-csoport

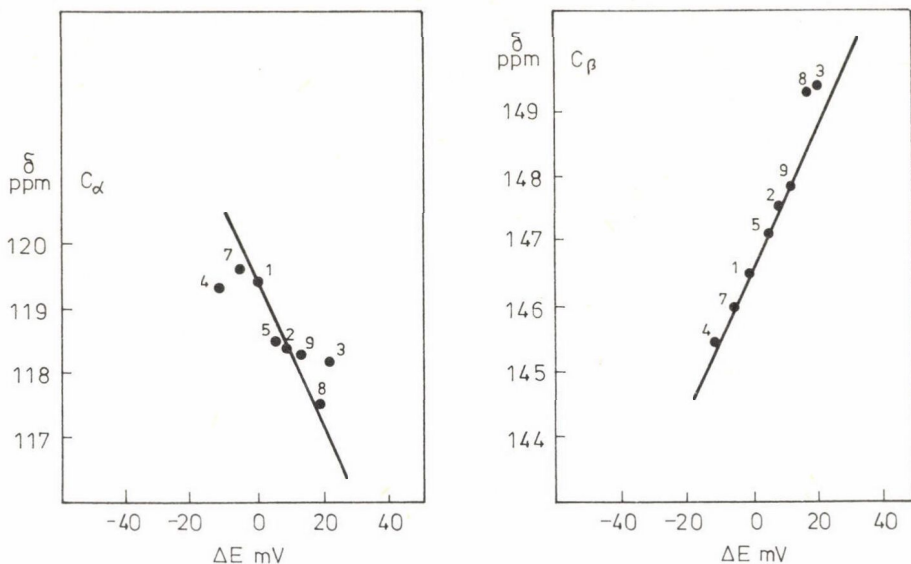


2. abra. A C₁ és C₃ jelzésű szénatomok (1. és 2. széria) kémiai eltolódása az oxidációs potenciál-változás függvényében. (1. széria szaggatott vonal; 2. széria kihúzott egyenes.) A görbék arab számaival a szubsztituenseket jelöljük (ld. az 1. és a 2. táblázatot)

vényeinek pozitív IT értéke pedig — a fenti ellentéteként — azt jelzi, hogy ezeken a szénatomokon az elektronsűrűség annál inkább csökken, minél nagyobb az X szubsztituens elektronvonzása.

A szubsztituált Cp-gyűrűk C₂(C₅) szénatomjaira vonatkozó IT értékek minden esetben kisebbek a C₃(C₄) atomok $\delta(\Delta E_{1/2})$ egyeneseinek IT értékeinél. Ez azt mutatja, hogy a Cp-gyűrű C₂ és C₅ jelzésű szénatomjai a benzolgyűrű orto-helyzetű szénatomjainak analógjai, amíg a C₃ és C₄ atomok a benzol para szénatomjának felelnek meg. Ezt persze valójában a ¹³C NMR spektrumjelek helyes asszignálása dönti el.

A két kalkonanalóg ferrocén-sorozat alapvegyületében (X = H) a vinilén-csoport erősen polarizálva van, mutatják a $\delta(C_\alpha)$ és $\delta(C_\beta)$ értékek, illetve a tengelymetszetek értékei (ld. az 1., 2. és 5. táblázatot). A polarizációt (P) főleg a karbonilcsoportok okozzák, ami jól látható a sztilbénanalóg fer-



3. ábra. A C_{α} és C_{β} jelzésű szénatomok (1. széria) kémiai eltolódása az oxidációs potenciál-változás függvényében (p-CN elhanyagolva)

rocén (X = H) vinilén csoportjának lényegesen kisebb polarizációjából ($P = 0,83$ ppm). A polarizációs mértéke az $Fc-CH=CH-CO-Ph^*$ (A) vegyületben nagyobb ($P = 27,08$ ppm), mint az $Fc-CO-CH=CH-Ph$ (B) ferrocénszármazékban ($P = 17,9$ ppm). A nagyobb mértékű polarizációt az "A" vegyületben a vinilén csoport karbonillal ellentétes szénatomján lévő Fc okozza. A ferrocén csoport ugyanis a Ph-hoz viszonyítva elektronküldő csoport. Ez abból is jól látható, hogy a fenilferrocén oxidációs potenciálja 33 mV-tal nagyobb, mint a szubsztituálatlan ferrocén oxidációs potenciálja [12]. Az "A" vegyületben az Fc mint elektronküldő a karbonil csoporttal azonos irányba polarizálja a vinilén csoportot. A "B" vegyületben azonban, a Ph rontja a karbonil csoport vinilén csoportra gyakorolt polarizációs hatását.** A vinilén csoport $\delta(\Delta E_{1/2})(C_{\alpha})$ egyenesének IT értéke mindkét szériánál negatív, ami azt mutatja, hogy ezekben a vegyületekben az elektrofil X szubsztituensek a C_{α} atom elektronsűrűségét megnövelik. (A vinilén csoportok azon szénatomját jeleztük α -val, ame-

*Ph — fenilcsoport.

**Hét vegyület-széria vinilén csoportjának polarizációjával és polarizációs tartományaival a [13] cikkben foglalkozunk. A polarizáció (P) = $\delta(C_{\beta}) - \delta(C_{\alpha})$.

lyik az X szubsztituenshez közelebb helyezkedik el.) Az X szubsztituenstől távolabbi szénatom, a C_β $\delta(\Delta E_{1/2})$ egyenesének IT értéke mindkét sorozatban nagyobb a C_α IT értékénél. Ez jó összhangban van azzal, hogy a szubsztituensek hatása általában a vinilén csoportok távolabbi szénatomján jelentkezik erősebben [13]. A két széria $\delta(\Delta E_{1/2})(C_\alpha)$ és $\delta(\Delta E_{1/2})(C_\beta)$ egyenesének IT értékeit számszerűen nem szabad összehasonlítani, mert a C_α és C_β atomokon lokálisan mért δ értékek vannak összevetve a különböző távolságokban mért $\Delta E_{1/2}$ értékekkel. A vinilén csoportok molekulán belüli eltérő helyzete, a molekularészek és a vinilén csoport kölcsönhatása stb. is akadályozzák ezt az összehasonlítást.

A két kalkonanalóg ferrocén-széria összehasonlítható függvényadatai — C_1 , C_2 , C_3 , C_p és C_1' atomok — azt mutatják, hogy az 1. sorozat IT értékei felülmúlják a 2. sorozat megfelelő IT értékeit. Ez a karbonilcsoport molekulán belüli helyzetével magyarázható. Az 1. szériában ugyanis, a karbonilcsoport elektronszívó erejét az X szubsztituensek hatása (a Ph-gyűrűn keresztül) erősen módosítja, és ez a módosított hatás éri el a vinilén csoporton keresztül a C_p -gyűrűt és okoz elektronsűrűség-változást. A 2. szériában azonban, az X szubsztituensek hatását a vinilén csoport kb. a felére csökkenti (ld. a vinilén csoport transzmissziós koefficiensét $\sim 0,5$ [14]). Ez a kb. felére csökkentett szubsztituens-hatás már csak fele mértékben tudja módosítani a karbonilcsoport elektronszívó erejét. Ennek következtében a C_p -gyűrű $\delta(\Delta E_{1/2})(C_1)$ egyenesének IT értéke már csak kb. a fele az 1. széria megfelelő IT értékének. Ennek a képnek fordítottja látszik a fenilcsoport C_1' atomján. Az 1. széria IT(C_1') értéke közelítőleg a fele a 2. széria megfelelő IT értékének. Ez utóbbiban a karbonilcsoport ugyanis a vinilén csoport miatt — a fentiekhez hasonlóan — csak fele mértékben tudja csökkenteni az elektronszívó X szubsztituensek C_1' atomra gyakorolt hatását. Ez a magyarázat azonban még megerősítésre szorul a C_1' atom (1. széria) $\delta(\Delta E_{1/2})$ egyenesének kis korrelációs együtthatója miatt.*

A fent bemutatott IT értékek és az összehasonlítások azt jelzik, hogy e molekulák elektronsűrűségének eloszlásában, elektronsűrűségi csomópontok kialakulásában és az X szubsztituensek hatásának módosításában a karbonilcsoport kulcsszerepet játszik mindkét kalkonanalóg ferrocén-szériában.

*A $\delta(\Delta E_{1/2})(C_1')$ egyenes kis korrelációs együtthatója feltehetően a karbonil- és fenilcsoport közötti téreffektusnak köszönhető [15].

A sztilbénanalóg ferrocénszármazékoknál azt találtuk — a kalkonanalóg ferrocénekhez hasonlóan —, hogy a C_1 és a C_α atomok $\delta(\Delta E_{1/2})$ egyenesének IT értéke negatív, amíg a C_2 , C_3 , C_p , C_β és C_i atomoké pozitív. A $C_{2(5)}$ és a $C_{3(4)}$ atomokra vonatkozó IT értékek itt is azt mutatják, hogy a két-két szénatom a benzol orto- és para-helyzetű szénatomjaival analógok. A vinilén-csoportok polarizációja az alapvegyületben ($X = H$), bár nagyon kicsi ($P = 0,83$), mégis jól mutatja azt, hogy a ferrocenilcsoport a fenilcsoportéhoz viszonyítva elektronküldő tulajdonságú [$TM^*(C_\beta) > TM(C_\alpha)$ vagy $\delta(C_\beta) > \delta(C_\alpha)$].

A fenilferrocének $\delta(\Delta E_{1/2})$ függvényeinek adatait is feltüntettük az 5. táblázatban. A négy széria C_1 atomjainak IT értékeit összehasonlítva kitűnik az, hogy a fenilferrocéneké a legnagyobb. Ez természetes is, hiszen ebben a sorozatban van az X szubsztituens a legközelebb a ferrocenilcsoport C_1 atomjához. Az a tény azonban, hogy a Fc-CH=CH-CO-Ph-X sorozatban az $IT(C_1)$ értéke alig kisebb, mint a fenilferrocén-származékok $IT(C_1)$ értéke, megerősíti a karbonilcsoport jelentős szerepével kapcsolatos szemléletünket. A fenilferrocén-sorozatban a ferrocenilcsoport C_1 atomja ugyanúgy szomszédos a szubsztituált Fe-csoporttal, mint a Fc-CH=CH-CO-Ph-X szériában a karbonilcsoport. Az X szubsztituensek karbonilcsoportra gyakorolt hatása terjed tovább a molekula távolabbi komponenseire. Ezért van az, hogy a két széria $IT(C_1)$ értéke alig különbözik egymástól.**

E ferrocén-sorozatok $\delta(\Delta E_{1/2})$ függvényeinek analízise igen szemléletes képet tud nyújtani a molekulák elektronsűrűség-eloszlásának megváltozásáról, a molekularészek és a szubsztituensek hatásáról és kölcsönhatásáról. Ha azonban valamely szubsztituens által okozott elektronsűrűség-változást számszerűen akarjuk összehasonlítani a különböző felépítésű molekulák között, akkor az adott atomra vonatkozó IT értéket meg kell szorozni a szubsztituens által okozott $\Delta E_{1/2}$ vagy a korrigált $\Delta E_{1/2}$ értékkel.*** Így például a p-NO₂ csoport a fenilferrocén C_1 atomján 3,3 ppm elektronsűrűség-növekedést okoz, az 1. széria C_1 atomjának elektronsűrűségét azonban csak 0,78 ppm-mel növeli meg. Evvel a módszerrel nyert elektronsűrűség-változások ($\Delta\rho$) igen pontosak, mert a $\delta(\Delta E_{1/2})$ és a $\Delta E_{1/2}(\sigma)$ függvények segítségével a $\Delta\rho$ kiszámítására korrigált δ - és $E_{1/2}$ értékeket használhatunk.

* $TM = a \delta(\Delta E_{1/2})$ egyenes tengelymetszetének értéke.

**A két széria C_1 atomjára vonatkozó polarizációs tartomány azonban jelentős eltérést mutat. A polarizációs tartományokkal a 13. cikk foglalkozik.

***A korrigált $\Delta E_{1/2}$ értékeket a $\Delta E_{1/2}(\sigma)$ egyenesekből nyerhetjük ($\sigma =$ Hammett-konstans) [14, 16].

ÖSSZEFOGLALÁS

Elektrofil és nukleofil szubsztituensek hatását mutatjuk be a molekula elektronsűrűségének eloszlására ferrocénszármazékok négy sorozatában C-13 NMR és ciklikus voltammetriás mérések segítségével. Tárgyaljuk a molekularészek és a szubsztituensek kölcsönhatását, különös tekintettel a karbonilcsoportra. A két technika együttes alkalmazásán alapuló eljárást javasolunk molekulák elektronsűrűség-változásának pontos meghatározására.

SUMMARY

The effect of electron-withdrawing and electron-donating substituents on distribution of electron density is shown by C-13 NMR and cyclic voltammetric measurements on four series of ferrocene derivatives. The interaction of substituents with the parts of molecule is discussed with particular regard to the carbonyl group. A method based on the joint utilization of C-13 NMR and cyclic voltammetric measurements is suggested for determining the electron density distribution in ferrocene derivatives.

IRODALOM

1. Nagy, Á. G., Dézsi, I., Hillman, M.: *J. Organomet. Chem.* 117, 55 (1976).
2. Nagy, Á. G.: *J. Organomet. Chem.* 270, 327 (1984).
3. Hillman, M., Nagy, Á. G.: *J. Organomet. Chem.* 184, 433 (1980).
4. Toma, Š., Solčaniová, E., Nagy, Á. G.: *J. Organomet. Chem.* 288, 331 (1985).
5. Toma, Š., Maholányiová, A., Solčaniová, E.: *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae Chimia*, XXIV, 53 (1976).
6. Toma, Š.: *Collect Czech. Chem. Commun.*, 34, 2771 (1969).
7. Toma, Š., Gáplovsky, A., Elečko, P.: *Chem. Zvesti.*
8. Fujita, E., Gordon, B., Hillman, M., Nagy, Á. G.: *J. Organomet. Chem.* 218, 105 (1981).
9. Gritzner, G., Rechberger, P.: *J. Elektroanal. Chem.* 114, 129 (1980).
10. Maholányiová, A., Toma, Š., Solčaniová, E.: *Org. Magn. Reson.* 7, 372 (1975).
11. Solčaniová, E., Toma, Š., Fiedlerova, A.: *Org. Magn. Reson.* 14, 181 (1980).
12. Nagy, G. Á.: *Acta Chimica Hungarica*, 119, 33 (1985).
13. Nagy, G. Á.: *J. Organomet. Chem.* 291, 335 (1985).

14. Nagy, G. Á., Toma, Š.: J. Organomet. Chem. 282, 267 (1985).
15. Sohár P.: Szénrezonancia spektroszkópia. A kémia újabb eredményei 59. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1984. 74. o.
16. McDaniel, D. H., Brown, C.: J. Org. Chem. 23, 420 (1958).

K Ö N Y V B Í R Á L A T O K

EUROANALYSIS V., REVIEWS ON ANALYTICAL CHEMISTRY

Ed.: A. Hulanicki, Akadémiai Kiadó, Budapest 1986.

Az Euroanalysis V., az Európai Kémiai Társaságok Szövetségének (Federation of European Chemical Societies = FECS) ötödik rendezvénye volt.

Nagyszabású konferencia lévén, amelyen az analitika minden számottevő területe képviselve volt, részletes betekintést nyújtott az európai analitikai kémia eredményeiről 1984-ig. A szocialista országok kutatóinak szélesebb rétegei számára mindig pótolhatatlan lehetőség, egy, a keleti tömb valamelyik országában tartott nemzetközi összejövetel: a saját kutatások népszerűsítése, a mások eredményeinek megismerése és kapcsolatteremtések tekintetében egyaránt.

A szocialista országok kutatói éltek is ezzel a lehetőséggel: a mintegy ötszáz résztvevő közül csaknem háromszázan a Szovjetunióból, Jugoszláviából és a Népi Demokratikus Tömb országaiból érkeztek. Hazánkat 65 résztvevő, összesen 39 előadással képviselte.

A konferencia plenáris és szekciót megnyitó előadásainak anyagát a Reviews on Analytical Chemistry sorozatban "Euroanalysis V" címmel a konferencia elnökének szerkesztésében az Akadémiai Kiadó jelentette meg: a könyvben az előszót, csakúgy mint a konferencián, Dr. P u n g o r Ernő akadémikus írta, illetőleg tartotta. A könyv jó áttekintést ad az analitikai kémia fejlődésének legújabb eredményeiről: kitüntetett jelentőséggel a modern, matematikai alapokon nyugvó analitikai eljárásokról. A könyv fejezetei rendre, az alábbi tárgykörökből adnak részletes elemzést.

1. A kémia történetének lengyel vonatkozásairól, kiemelkedő lengyel kémikusok tevékenységéről a középkortól napjainkig.

2. Az analitikai kémia interdiszciplináris jellegét és jelentőségét számos kutatásban betöltött szerepét, példákon keresztül ismerhetjük meg.

3. A pontenciometriás sztripping analízis áramló közegben eljárás ("Flow Potentiometric Stripping Analysis" előnyeit és speciális feladatok megoldá-

sában optimális analitikai feltételeit a vér és élelmiszerek kadmium- és ólomtartalmának — a reduktív sztripping technikát alkalmazva —, a kobalt és nikkelt meghatározásán keresztül mutatja be a könyv.

4. Rendkívül érdekes fejezet tárgyalja a Német Szövetségi Köztársaságban létesített "környezeti minta bank" jelentőségét: a választott minták hosszan tartó tárolása és megismételhető azonosításuk szempontjából.

5. Földön kívüli anyagok, a naprendszer és holdközvetek, valamint a hold és csillagok kémiai összetételét elsősorban gamma spektrometriás és X-sugár fluoreszcenciós eljárások segítségével ismerhetjük meg.

6. A számítógép használatán alapuló analitikai kémia (Computer Based Analytical Chemistry = COBAC) elmúlt 15 évének rövid áttekintése egyben utat mutat hasznosításának további, korlátlan lehetőségére is.

7. A kémiai analitika szerepét ökológiai következtetésekben jól mutatja egy svájci tó évszakonkénti összetételének elemzése: a tó vizének vas, kén és organikus összetevői meghatározásán keresztül.

8. Az optogalván spektroszkópia, közelebbről egyik válfajának, a lézer gerjesztett ionizációs spektrometriának nyomelemzésbeli jelentőségét, a terület irodalmát és az eljárás mintegy 36 elemre alkalmas módszereit ismerhetjük meg P. Camus munkája nyomán.

9. A technológiai folyamatok "on-stream", azaz közvetlen, egyidejű analitikai nyomonkövetése a modern tömegtermelésben nélkülözhetetlen. Ezeket a folyamatokat a számítógépek vezérlik. A minta vételében, a kalibrációban, s az eredmények feldolgozásában egyaránt.

10. A szerves anyagok spektroszkópiai módszerekkel végzett minőségi analízisében négyféle számítógépes program-rendszer lehetőségeit és korlátait ismerhetjük meg.

11. A szilárd/folyadék határfelületek jellemzésére sürgető szükség van: utóbbi területek, mint a heterogén katalízis, különböző elektród folyamatok és a biokompatibilis anyagok tanulmányozása során, elsősorban fizikai kémiai, a legkülönbözőbb spektrometriás módszerek jöhetnek számításba.

12. Az ipari kémiai folyamatok kézben tartásának mind ez ideig közismert paraméterein, a hőfokon, nyomáson, áramlási sebességen kívül, a termék minőségi jellemzőinek nyomonkövetése nagyságrendekkel növelheti a folyamat hatékonyságát.

13. A kémiai analízis alkalmazása az atmoszféra kutatásában új összefüggések megismeréséhez vezetett: (i) A földet körülvevő légtömegben többszáz szerves és szervetlen vegyület mutatható ki. (ii) Bizonyos, igen fontos összetevők $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vagy pg/m^3 hígításban lévén jelen érzékenyebb kimutatási el-

járások szükségesek. (iii) Az atmoszféra kémiai rendszerei nagy sebességgel alakulnak át más rendszerekké.

Mindezek alapján az ismertetetett összefoglaló mű izgalmas és hasznos olvasmány minden kutató analitikus számára. Kiállítása mintaszerű, megjelenési formája tetszetős.

Perl Miklósné

CHROMATOGRAPHY '84

Proceedings of the Advances in Liquid Chromatography Conference,
September 10—14, 1984, Szeged, Hungary

A szerkesztők, Kalász Huba és Ettore, Leslie S. a Konferencia előadásai alapján öt fejezetet készítettek.

A "General Topics in Chromatography" fejezet 7 előadás szövegét tartalmazza, melyek számítógépes adatgyűjtésről és adatfeldolgozásról, a kromatográfiás elemzések általános matematikai modellezéséről, az elválasztás szelektivitásának optimalásáról, a kiszorításos vékonyréteg-kromatográfiáról, a természetes vizek szerves anionjainak ion-kromatográfiás meghatározásáról, a kapacitás-faktor és az oktanol-víz megoszlási hányados korrelációjáról, valamint a szilikon-gumi alapú elektródok alkalmazhatóságáról szólnak.

A "Stationary Phases for Chromatography and Their Interactions" fejezet 12 témát dolgoz fel. Találunk itt többek között propil-tiofén, ciklodextrin, alkil-szubsztituált hidroxí-aromás stacionáris fázist, a fázis kialakítását befolyásoló tényezők vizsgálatát, a gélpermeációs kromatográfia egyes problémáit, a felbontás és a produktivitás elemzését, valamint a kromatográfiás oszlopok számítógépes minőségellenőrzését tárgyaló munkákat.

A "Drugs, Metabolites, Biologically Active Compounds, Endogenous Substances" fejezet 23 előadása jól érzékelteti a folyadékromatográfia biológiai, gyógyszeripari jelentőségét. Találunk itt példát cholinerg neurotoxin, glibenclamid, pszichotropikus vegyületek, porfirin izomerek, kannabinoidok, különböző szteroidok, toxinok, tetrapeptidok, amitriptyline, vinka-alkaloidok, különböző lipidek, glükozidok, továbbá többkomponensű gyógyszerek, metabolitok elemzésére, a retenciós és a biológiai, illetve kémiai tulajdonságok közötti kapcsolat vizsgálatára, valamint biológiai detektorok alkalmazására.

A "Separation of Amino Acids, Polypeptides and Nucleotides" fejezet 8 előadás szövegét tartalmazza, bemutatva a HPLC, illetve a TLC és gélelektroforézis alkalmazhatóságát aminosavak, peptidek, fehérjék vizsgálatára.

A "Separation of Substances of Various Classes" fejezet 4 darab, ftalátok, benomyl (Fundazol 50 WP) bomlástermékek, továbbá nitrometán és formaldehid reakciótermékek és triazin-származékok vizsgálatával foglalkozó előadásból áll.

A szöveges részt Tárgymutató és a szerzők munkahelyét is tartalmazó jegyzék egészíti ki.

A szép kivitelű, világosan áttekinthető, jól szerkesztett kötet értékes munkák gyűjteménye, így nem hiányozhat a kromatográfiai szakemberek könyvespolcáról.

Veress Gábor

AZ ANYAG- ÉS MOLEKULASZERKEZETI MUNKABIZOTTSÁG
IV. ANYAGSZERKEZETKUTATÁSI KONFERENCIÁJA

ELMÉLETI ÉS NAGYMŰSZER MÓDSZEREK ALKALMAZÁSA A KÉMIAI SZERKEZETKUTATÁSBAN

Visegrád, 1985. március 27—29.

TARTALOM

<u>Varsányi Gy., Bertóti I., Mink Gy., Réti F., Révész M.:</u> SiO_2 -dal adalékolt γ - Al_2O_3 katalitikus tulajdonságai	1
<u>Dinya Z., Somogyi Á., Komáromi I., Bognár R.:</u> α, β -telítetlen karbonilvegyületek XPS adatainak kvantumkémiai (HAM/3) értelmezése	15
<u>Szepes L., Korányi T., Náray-Szabó G.:</u> Fém-fém kötést tartalmazó elemorganikus vegyületek vizsgálata VUV fotoelektron-spektroszkópiával	23
<u>Nagyné Czakó I., Vértés A., Principi, G., Tosello, C., Gratton, L. M.:</u> Néhány óntartalmú fémréteg ionsugaras ötvözésének vizsgálata Mössbauer-spektroszkópiával	30
<u>Nyulászai L., Veszprémi T.:</u> Tiofénészarmazékok közeli UV spektrumának értelmezése CNDO/S módszerrel	42
<u>Csokáné Hollós A., Reiter J.:</u> 5-amino-1,2,4-triazolokból előállított Schiff-bázisok bomlásának vizsgálata UV spektroszkópiával	48
<u>Nemes L.:</u> Infravörös lézer-Stark spektroszkópia	56
<u>Sztraka L.:</u> A metil-amin inverziós mozgásának vizsgálata	71
<u>Baran, J., Grofcsik A., Jones, W. J.:</u> Raman erősítési spektroszkópia folytonos lézerekkel	84
<u>Kubinyi M.:</u> 1,3,5-trioxán kristály Raman-spektroszkópiái vizsgálata ...	96
<u>Pelczér I.:</u> Fázisos spektrumok a 2D NMR spektroszkópiában	113
<u>Sohár P., Kuzsmann J.:</u> Rendhagyó spektrumok, váratlan szerkezetek. Az 1:3, 2:4, 5:6-trio-0-izopropilidén-D-szorbit szerkezetmeghatározása 250 MHz-es protonrezonancia-spektroszkópiával	125
<u>Sohár P., Vezérné Sólyom Cs., Ürögdi L., Kisfaludy L.:</u> Rendhagyó spektrumok, váratlan szerkezetek. 1,2,4-oxadiazinok váratlan gyűrűfelnyílása és gyűrűszűkülése	134
<u>Szalontai G., Bakos J., Tóth I., Heil B.:</u> (4R,6R)-4,6-dimetil-1,3-dioxo-2-foszforilánok térszerkezetének vizsgálata ^{31}P , ^{13}C és ^1H NMR spektroszkópia alkalmazásával	142

<u>Bakos J., Tóth I., Szalontai G., Heil B.:</u> Aszimmetrikus homogénkatalitikus hidrogénezés intermedierjeinek vizsgálata ³¹ P NMR spektroszkópia alkalmazásával	153
<u>Billes F.:</u> Oldott anyag molekuláinak erőálló számítása CNDO/2 módszerrel	162
<u>Császár A., Császár P.:</u> Rezgési alapfrekvenciák számítása MINDO/3 kvantumkémiai módszerrel	171
<u>Pongor G., Fogarasi G.:</u> A pirimidin a priori rezgési színeke	178
<u>Náray-Szabó G., Nagy P.:</u> Elektrosztatikus kulcs-zár modell a biológiai izosztéria új típusainak tanulmányozására. Szerkezeti víz szerepe a β -tripszin és a pankreász tripszin inhibitor kötődésében	184
<u>Mátyus P., Ősapay K., Gabányi Z., Kasztreiner E., Sohár P.:</u> Kísérletek amino-diazinok két nukleofil reakciójának kvantumkémiai értelmezésére	203
<u>Somogyi Á., Komáromi I., Dinya Z.:</u> A kromon és kénanalogonjai egyensúlyi geometriai paramétereinek számítása CNDO/2 és MINDO/3 módszerekkel	213
<u>Komáromi I., Dinya Z., Somogyi Á.:</u> Szubsztituált benzolok elektronszerkezetének számítása HAM/3 szemempirikus kvantumkémiai módszerrel	222
<u>Surján P.:</u> Geometria, konjugáció és elektrongerjesztések közti összefüggések poliacetilénben	231
<u>Nagy J.:</u> Alkenil- és alkinil-szilánok kötősszerkezete	241
<u>Kiss Á. I.:</u> Molekulán belüli nemkötő kölcsönhatások kvantumkémiai vizsgálata	256
<u>Fogarasi G.:</u> Az ab initio kvantumkémiai szerkezetmeghatározás újabb eredményei	263
<u>Párkányi L., Bihátsi L., Hencsei P., Szöllősy Á.:</u> N,N'-diaril-ciklodi-szilazánok szerkezeti jellegzetességei	269
<u>Harsányi L., Vajda E., Ferenczy Gy., Roszondai B., Császár P., Császár A.:</u> A maleinimid és az uracil molekulászerkezete gáz-elektronDIFFRAKCIÓS kísérlet, valamint félempirikus és ab initio kvantumkémiai számítások alapján	277
<u>Schultz Gy.:</u> A p-diciano-benzol és a p-diizociano-benzol molekula szerkezete gáz- és szilárd fázisban	291
<u>Vajda E.:</u> Ellentétes geometriai hatások halogénezett szilaalkánokban	303
<u>Bujtás Gy., Tamás J., Reiter J., Somorai J.:</u> Helyzeti izomeria hatása 1,2,4-triazol-származékok elektronütközéses fragmentációjára	310

<u>Hegedűsné Vajda J., Tamás J.:</u> Orto-effektusok acetanilidek elektronüt- közései ionizációjában és fragmentációjában	319
<u>Jancsó G., Popp P., Pálincás G., Heizinger K.:</u> Nyomás hatása a csepp- folyós víz szerkezetére	336
<u>Nagy G. Á., Stefan T.:</u> Karbonilcsoportok és különböző tulajdonságú szubsztituensek kölcsönhatása ferrocénszármazékokban	351
 KÖNYVBÍRÁLATOK	 365

WORKING PARTY OF THE COMMITTEE OF MATERIAL AND MOLECULAR STRUCTURE
 4th conference on the structure of Material. Use of theoretical methods and
 instrumental techniques in the research of structural chemistry,
 March 27 to 29, 1985

CONTENTS

<u>Varsányi Gy., Bertóti I., Mink Gy., Réti F., Révész M.:</u> Catalytic properties of γ -Al ₂ O ₃ doped with SiO ₂	1
<u>Dinya Z., Somogyi Á., Komáromi I., Bognár R.:</u> Quantum chemical (HAM/3) interpretation of the XPS data of α , β unsaturated carbonyl compounds	15
<u>Szepes L., Korányi I., Náray-Szabó G.:</u> Study of elemental organic compounds containing metal-metal bond with VUV photoelectron spectroscopy	23
<u>Nagyné Czákó I., Vértés A., Principi, G., Tosello, C., Gratton, L. M.:</u> Mössbauer spectroscopic study of the alloying of four metal layers containing tin with ion beam	30
<u>Nyulászai L., Veszprémi T.:</u> Interpretation of near UV spectra of thiophene compounds with CNDO/S method	42
<u>Csokáné Hollós A., Reiter J.:</u> UV spectroscopic study of the decomposition of Schiff-basis prepared from 5-amino-1,2,4-triazols	48
<u>Nemes L.:</u> Infrared LASER-STARK spectroscopy	56
<u>Sztraka L.:</u> Study of the inversion movement of methyl amine	71
<u>Baran, J., Grofcsik A., Jones, W. J.:</u> Raman amplification spectroscopy with continous LASER beams	84
<u>Kubinyi M.:</u> Raman spectroscopic study of 1,3,5-trioxane	96
<u>Pelczer I.:</u> Phase spectra in 2D NMR spectroscopy	113
<u>Sohár P., Kuzsmann J.:</u> Extraordinary spectra, unexpected structures. Reinvestigation of the structure of 1;3,2;4,5;6-tri-O-isopropylidene-D-glucitol by ¹ H NMR spectroscopy at 250 MHz	125
<u>Sohár P., Vezérné Sólyom Cs., Ürögdi L., Kisfaludy L.:</u> Extraordinary spectra, unexpected structures. Unexpected ring opening and ring contraction of oxadiazin thione	134
<u>Szalontai G., Bakos J., Tóth I., Heil B.:</u> Study of steric structure of (4R, 6R)-4,6-dimethyl-1,3-dioxa-2-phosphorinanes by ³¹ P, ¹³ C and ¹ H NMR spectroscopy	142

<u>Bakos J., Tóth I., Szalontai G., Heil B.:</u> Study of the intermediary products of asymmetric homogeneous catalytic hydrogenation by ^{31}P nmr spectroscopy	153
<u>Billes F.:</u> Calculation of the force constant of dissolved molecules with CNDO/2 method	162
<u>Császár A., Császár P.:</u> Calculation of fundamental vibrational frequencies with MINDO/3 quantum chemical method	171
<u>Pongor G., Fogarasi G.:</u> A priori vibrational spectrum of pyrimidine ..	178
<u>Náray-Szabó G., Nagy P.:</u> Electrostatic key-lock model for the study of new types of biological isostery. The role of structural water in the binding of trypsin and pancreatic trypsin inhibitor	184
<u>Mátyus P., Űsapay K., Gabányi Z., Kasztreiner E., Sohár P.:</u> Attempts of the quantum chemical interpretation of two nucleophilic reaction of amino diazines	203
<u>Somogyi Á., Komáromi I., Dinya Z.:</u> Calculation of equilibrium geometrical parameters of cromone and its sulphur analogues with CNDO/2 and MINDO/3 methods	213
<u>Komáromi I., Dinya Z., Somogyi Á.:</u> Calculation of the electronic structure of substituted benzenes with HAM/3 semiempirical quantum chemical method	222
<u>Surján P.:</u> Interrelation of geometry, conjugation and electron excitation in polyacetylene	231
<u>Nagy J.:</u> Bond structure of alkenyl and alkynil silanes	241
<u>Kiss Á. I.:</u> Quantum chemical study of non-bonding interactions in molecules	256
<u>Fogarasi G.:</u> New results in the <u>ab initio</u> quantum chemical structure determination	263
<u>Párkányi L., Bihátsi L., Hencsei P., Szöllősy Á.:</u> Structural characteristics of N-N'-diaryl-ciklodosilazanes	269
<u>Harsányi L., Vajda E., Ferenczy Gy., Rozsondai B., Császár P., Császár A.:</u> Determination of the molecular structure of maleine imide and uracil by gas electron diffraction experiments, and by semiempirical and <u>ab initio</u> quantum chemical calculations	277
<u>Schulz Gy.:</u> Molecular structure of p-dicyano-benzene and p-diizocyano benzene in gas and solid phase	291
<u>Vajda E.:</u> Opposite geometrical effects in halogenated silialkanes	303
<u>Bujtás Gy., Tamás J., Reiter J., Somorai J.:</u> Effect of steric isomerism on the electron collision fragmentation of 1,2,4-triazol derivatives ..	310
	373

<u>Hegedűsné Vajda J., Tamás J.:</u> Orto-effects in the electron collision ionization and fragmentation of acetanilides	319
<u>Jancsó G., Popp P., Pálinkás G., Heizinger K.:</u> Effect of pressure on the structure of liquid water	336
<u>Nagy G. Á., Stefan T.:</u> Interaction of carbonyl groups and substituents of various properties in ferrocene derivatives	351
BOOK REVIEWS	365

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat főigazgatója

Műszaki szerkesztő: Sándor István

A kézirat a nyomdába érkezett: 1985. XII. 16. - Terjedelem: 32,9 (A/5) ív

87.16753 Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat, Budapest

Felelős vezető: Hazai György

MTA KÖNYVTÁRA
INFORMATIKAI IGAZGATÓSÁG

EGY SZAKTERÜLET, AMELYNEK LEGÚJABB EREDMÉNYEI
MEGVÁLTOZTATHATJÁK FIZIKAI ISMERETEINKET

SZUPRAVEZETÉS

Az 1986. októberi ill. 1987. márciusi frontáltörés óta
hetente táguló keretekkel

MTA KÖNYVTÁRA
INFORMATIKAI IGAZGATÓSÁG

Budapest
Pf. 7.
1361

KÖVESSE A TÉMA SZAKIRODALMÁT
HETI SZÁMÍTÓGÉPES SZAKIRODALMI SZOLGÁLTATÁSUNK
IGÉNYBEVÉTELEVEL

Beküldendő: MTA Könyvtára Informatikai Igazgatóság 1361 Bp. Pf. 7.

Kérem, hogy a gépi szakirodalmi információszolgáltatás díjmentes ismertetőjét az alábbi címre sziveskedjék megküldeni:

Név:

Munkahely:

Postai cím:

.....

Kelt: 198 .. hó ... nap

.....

aláírás

<i>Й. Бакош, И. Тот, Г. Салонтаи, Б. Хейл:</i> Изучение интермедиеров несимметричного гомогено-каталитического гидрирования с применением ³¹ P ЯМР-спектроскопии	153
<i>Ф. Биллеш:</i> Расчет силовых постоянных молекул растворенных веществ методом CNDO/2	162
<i>А. Часар, П. Часар:</i> Расчет основных колебательных частот квантовохимическим методом MINDO/3	171
<i>Г. Понгор, Г. Фогараши:</i> „A rgiógi” колебательный спектр пиримидина	178
<i>Г. Нараи-Сабо, П. Надь:</i> Электростатическая «ключ-замок» модель для изучения новых типов биологической изостерии. Роль структурной воды в связывании ингибиторов трипсина и панкреас трипсина	184
<i>М. Матюш, К. Эшапаи, З. Габани, Э. Кастреинер, П. Шохар:</i> Эксперименты для квантовохимического толкования двух нуклеофильных реакции аминодиазинов	203
<i>А. Шомоди, И. Комароми, З. Диня:</i> Расчет равновесных геометрических параметров кромона и его сероаналогов методами CNDO/2 и MINDO/3	213
<i>И. Комароми, З. Диня, А. Шомоди:</i> Расчет электронной структуры замещенных бензолов семиэмпирическим квантовохимическим методом HAM/3	222
<i>П. Шурян:</i> Соотношения между геометрией, конъюгацией и электронным возбуждением в полиацетилене	231
<i>Й. Надь:</i> Структура связи алкенил- и алкинил-силанов	241
<i>А. И. Киши:</i> Квантовохимическое изучение внутримолекулярных несвязывающих взаимодействий	256
<i>Г. Фогараши:</i> Новые результаты в определении структуры квантовохимическим методом „ab initio”	263
<i>Л. Паркани, Л. Бихачи, П. Хенчеи, А. Селлеши:</i> Структурные характеристики N,N'-диарилциклодисулазанов	269
<i>Л. Харшани, Э. Вайда, Дь. Ференци, Б. Рожондаи, П. Часар, А. Часар:</i> Структура молекул маленимида и урацила на основании электронографического эксперимента и полуэмпирических и ab initio квантовомеханических расчетов	277
<i>Дь. Шулу:</i> Структура молекулы п-дицианобензола и п-диизоциано-бензола в газовой и твердой фазах	291
<i>Э. Вайда:</i> Противоположные геометрические влияния в галогенированных силаалканах	303
<i>Дь. Буйташ, Й. Тамаш, Й. Рейтер, Й. Шомораи:</i> Влияние изомерии в положении на фрагментацию электронным ударом производных 1,2,4-триазола	310
<i>Й. Хегедюшне-Вайда, Й. Тамаш:</i> Орто-эффекты в ионизации и фрагментации электронным ударом ацетанилидов	319
<i>Г. Янчо, П. Потт, Г. Палинкаш, К. Хейзингер:</i> Влияние давления на структуру жидкой воды	336
<i>Г. А. Надь, Т. Мтефан:</i> Взаимодействие карбонильных групп и субституентов с разными свойствами в производных ферроцена	351
Книги	365

TARTALOM

**Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság IV. Anyag-
szerkezetkutató Konferenciája. Elméleti és nagyműszeres módszerek
alkalmazása a kémiai szerkezetkutatásban.**

СОДЕРЖАНИЕ

4-ая конференция по исследованию структуры вещества Комитета по структуре вещества и молекул. Применение теоретических и крупноприборных методов в исследовании химической структуры. г. Винаеград, 27 – 29 марта 1985 г.

<i>Дь. Варшани, И. Бертоми, Дь. Минк, Ф. Рети: М. Ревес; Каталитические свойства γ-Al_2O_3, содержащего SiO_2</i>	1
<i>З. Диня, А. Шомоди, И. Комароми, Р. Богнар. Квантовохимическое (НАМ/З) толкование XPS-данных α, β-непредельных карбонильных соединений</i>	15
<i>Л. Сепеш, Т. Корани, Г. Нараи-Сабо: Изучение методом VUV фотоэлектронспектроскопии элементоорганических соединений, содержащих связь металл-металл</i>	23
<i>И. Надьне-Цако, А. Вертеш, Г. Принципи, Ц. Тоселло, Л. М. Грагтон: Изучение методом спектроскопии Мэссбауера процесса сплавления ионным лучом четырех оловосодержащих металлических слоев</i>	30
<i>Л. Нюласи, Т. Веспреми: Толкование методом CNDO/S близкого УФ-спектра производных тиофена</i>	42
<i>А. Чоканне-Холлош, Й. Реутер: Изучение методом УФ-спектоскопом разложения оснований Шиффа, полученных из 5-амино-1,2,4-триазолов</i>	48
<i>Л. Немеш: Инфракрасная лазер-Stark спектроскопия</i>	56
<i>Л. Страка: Изучение инверсионного движения метиламина</i>	71
<i>Й. Баран, А. Грофчик, В. Й. Джонс: КР-усилительная спектроскопия с непрерывными лазерами</i>	84
<i>М. Кубини: Изучение методом КР-спектроскопии кристалла 1,3,5-триоксана</i>	96
<i>И. Пелцер: Фазочувствительные спектры в 2D—ЯМР спектроскопии</i>	113
<i>П. Шохар, Й. Кусманн: Необыкновенные спектры, неожиданные структуры. Определение структуры 1 : 3, 2 : 4, 5 : 6-трио-О-изопропилиден-Д-сорбита методом ПР-спектроскопии 250 МГц</i>	125
<i>П. Шохар, Ч. Везерне-Шойом, Л. Юрегди, Л. Кишфалуди: Необыкновенные спектры, неожиданные структуры. Неожиданное открытие и сужение кольца у 1,2,4-оксадиаз-ионов</i>	134
<i>Г. Салонтаи, Й. Бакош, И. Тот, Б. Хейл: Изучение пространственной структуры (4R, 6R)-4,6-диметил-1,3-диокса-2-фосфоринанов с применением ^{31}P, ^{13}C, ^1H ЯМР-спектроскопии</i>	142

A tartalom folytatása a borító 3-as oldalán