Kémiai Közlemények

53 kötet 1-2

Főszerkesztő
Beck Mihály

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1980

KEKOAS 53(1–2) 1–157 (1980)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

53. KÖTET 1—2. SZÁM

Főszerkesztő:
BECK MIHÁLY

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai:
HOLLÓ JÁNOS, LENGYEL BÉLA, PUNGOR ERNŐ,
SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY CSABA,
TÜDŐS FERENC, VAS KÁROLY

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

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló értekezések, az Osztály és bizottságai munkájáról szóló beszámolók és értékelések, egy-egy intézmény kutatómunkájáról szóló összefoglaló ismertetések, nemzetközi rendezvényekről szóló beszámolók, könyvbírálatok stb. 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, Budapest VIII., Múzeum körút 6—8. címre (postai küldemény esetén: 1445 Bp. 8. Pf. 323) kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 84 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1363 Budapest V., Alkotmány u. 21. — Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a „Kultúra" Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest I., Fő utca 32. — Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 1—10.

KÉMIAI FEJLŐDÉS AZ ŐSTENGERBEN, KÜLÖNÖS TEKINTETTEL AZ ÁTMENETIFÉM-IONOK SZEREPÉRE*

FUJIO EGAMI

(Mitshubishi-Kasei Institute of Life Sciences, Machida-shi, Tokyo 194 Japan)

Érkezett 1978. szeptember 13-án

A panspermia elméletet S. ARRHENIUS, a századelő neves fiziko-kémikusa dolgozta ki [1]. Véleménye szerint a földi élet nem a Földön keletkezett, hanem kozmikus porokkal érkezett a világegyetemből. Elmélete nem aratott általános sikert, mert túlságosan valószínűtlennek tűnt elképzelni, hogy olyan zord körülmények közötti hosszú úton, ahol állandóan hat az erős, rövid hullámhosszúságú ultraibolya sugárzás, az élő anyag ilyen formában érkezhessen meg a Földre. Mégis, módosított panspermia gondolatok vagy ehhez hasonlóak még mindig léteznek. Ezek közül CRICK és ORGEL [2] „irányított panspermia elméletére", illetve HOYLE [3] szokatlan elméletére hivatkozom.

Mindezekkel ellentétben, A. I. OPARIN úttörő gondolata óta, általánosan elfogadott, hogy az élet a Földön keletkezett. Ezt csak tovább erősíti a különböző elemek, beleértve a csekély mennyiségű átmenetifémeket is, biológiai viselkedése és tengervízi koncentrációjuk közötti gyönyörű egybeesés a Földön [4].

1. táblázat

*Összefüggés a kémiai elemek tengervízi koncentrációja és biológiai szerepe között**

1. Koncentráció-tartomány (a fő elemek koncentráció-tartománya) $\sim 10^6$ nM

H, O $\gg$ Na, Cl, $\gg$ Mg $>$ S $>$ K, Ca $>$ C $>$ N

2. Koncentráció-tartomány (specializálódott élő szervezetek bioelemeinek koncentráció-tartománya) $10^6 \sim 10^2$ nM

Br $>$ B $>$ Si, Sr, F $>$ Li $>$ P $>$ Rb $>$ I, Ba

3. Koncentráció-tartomány (a kis mennyiségű katalitikus elemek) $10^2 \sim 1$ nM

Mo, Zn, Al, V, Fe $>$ Ni, Ti, U, Cu, Cr $>$ Mn, Cs, Se, Sb $>$ Cl, Co, W

4. Koncentráció-tartomány (biológiailag kritikus koncentráció) kb. ~ 1 nM

5. Koncentráció-tartomány (biológiával kapcsolatba nem hozható elemek koncentráció-tartománya) kb. 1 nM $>$

* Aláhúzottak a bioelemek

* A Magyar Tudományos Akadémián 1978. szeptember 13-án elhangzott előadás.

Amint az 1. táblázatban látható, az elemek, tengervízbeli koncentrációjuk és biológiai szerepük szerint különböző csoportokba oszthatók.

Az első csoport, amelyben legnagyobb a koncentráció, az összes, biológiailag nélkülözhetetlen, nagy mennyiségű elemet, vagy másképp a fő bioelemeket tartalmazza, kivéve a foszfort. Ezeken kívül más elem nem is szerepel itt.

A második csoport, amelyben a koncentráció-tartomány $10^6 - 10^2$ nM, a specializálódott szervezetek legtöbb bioelemét tartalmazza, bármiféle biológiai megfeleltetés nélkül. E csoport elemei a foszfor kivételével nem esszenciálisak a baktériumok számára.

Az a tény, hogy a kritikus bioelem, a foszfor ehhez a csoporthoz tartozik, azt a gondolatot rejti magában, hogy a foszfor speciális szerepe a nukleinsavakban és az energiaátalakításban nem volt helyettesíthető semmilyen másféle, nagy mennyiségben levő elemmel a kémiai evolúció során.

A harmadik 10^{-1} nM koncentráció tartományú csoport az „alárendelt" bioelemeket tartalmazza, leginkább az átmenetifémeket, amelyek az enzimrendszerek részei. Ezután a 4. és 5. koncentráció-tartomány következik. Az ötödik csoport a kémiai evolúcióval kapcsolatba nem hozható elemeket tartalmazza, és ide sorolható még néhány mérgező elem is, mint pl. az ólom, a higany stb. . . .

A különböző elemek mai tengervízbeli koncentrációja és biológiai szerepe közötti szigorú egybeesés azt sugalmazza, hogy a jelenlegi tengervízi koncentrációk azt tükrözik, hogy az őstenger volt az, ahol a kémiai és a kezdeti biológiai evolúció megvalósult. A korreláció azt az általánosan elfogadott nézetet is alátámasztja, hogy a Földön az élet az őstengerben keletkezett.

Most különös figyelmet a harmadik csoport elemeinek szentelek.

Mindenekelőtt szeretném hangsúlyozni, hogy a molibdén, a cink és a vas, a tengervízben leggyakoribb átmenetifémek, nélkülözhetetlenek az összes élő szervezet számára, beleértve még a legprimitívebb *Clostridium* baktériumot is, amely peidg az élet kezdetéhez legközelebb mai élő szervezet [5].

A földkéregben viszonylag gyakoribb nikkel és kobalt csak a magasabbrendű szárazföldi szervezetek számára bioelemek.

A második táblázat primitív mikroorganizmusok [6], mint pl. a Clostridium és a Desulfovibrio [5] átmenetifém tartalmú enzimeit mutatja.

Általánosan elfogadott, hogy az élet kialakulását megelőzte a többékevésbé fejlett, biológiai fontosságú polimerek felhalmozódása, beleértve ebbe a protoenzimeket is. Az ősenzimek széles specifikusságúak voltak és a reakciók általános tipusait katalizálták, míg a szűk specifikusságú és nagy aktivitású mai enzimek a specifikusság növekedésének eredményeként keletkeztek.

Mindezt figyelembe véve a táblázatból a következőket olvashatjuk ki [6].

A vas az elektronátviteli folyamatokban résztvevő protoenzimek nélkülözhetetlen alkotórésze volt. Így lehetett később része a foszforiláló enzimrendszerhez kapcsolódó energia metabolizmusnak.

2. táblázat

Átmenetifém enzimek a primitív mikroorganizmusokban, mint pl. a Closteridium-ban és a Desulfovibrio-ban [6]

Enzim	A tartalmazott fém	Megjegyzés
Nitrogenáz	Mo (és Fe)	*Clostridium pasteurianum* enzim
Nitrát reduktáz	Mo (és Fe)	Igazolt *E. coli* enzimben közvetett bizonyítékok a *Clostridium* enzimben
Széndioxid reduktáz	Mo	Közvetett bizonyítékok a *Clostridium pasteurianum* enzimre
Hidrogenáz	Fe	*Clostridium butylicum* enzim
Ferredoxin	Fe	*Clostridium pasteurianum* elektronszállító
Citochrom	Fe	*Desulfovibrio cytochrom* C_3
Proteáz (Kollagenáz A, stb.)	Zn	*Clostridium histolycum* enzim
DNS polimeráz	Zn	Igazolt *E. coli* enzimre, de nem igazolt a *Clostridium* enzimre
RNS polimeráz	Zn	Igazolt *E. coli* enzimre, de nem igazolt a *Clostridium* enzimre
Alkáli foszfatáz	Zn	Igazolt az *E. coli* enzimre, de nem ismert a *Clostridium*-ra

A molibdén nélkülözhetetlen alkotórésze volt a kis molekuláknak (mint pl. N_2, NO_3^- és CO_2) anaerob körülmények közötti átalakításában vagy redukciójában résztvevő protoenzimeknek, és így vehetett később részt az ilyen molekulák anyagcserefolyamataiban. Hasonlóképpen a cink olyan protoenzimek esszenciális eleme volt, amelyek a hidrolitikus és a transzfer reakciókban vettek részt, és így lehetett későbbi alkotórésze a makromolekulák anyagcseréjének, valamint az információszállításnak.

Megjegyzendő, hogy ez a három elem így megosztozik az élet számára nélkülözhetetlen három alaptevékenységen, ami nem más, mint: energiaátalakítás, anyagcsere és információszállítás. Nagyon valószínű, hogy a molibdén, a cink és a vas komplexeket képezhettek a kémiai evolúció során felhalmozódott különböző vegyületekkel, és kis aktivitású, széles specifikusságú protoenzimek képződtek. A baktériumokban található mai enzimek ezekből fejlődtek ki a kémiai és a kezdeti biológiai evolúció során, specifikus hatásuk fokozatos növekedésével és specifikusságuk sokszínű változatosságával.

E három elemen kívül még a rezet, kobaltot és a mangánt kell figyelembe vennünk (3. táblázat).

Ezek az elemek az élő szervezetek sokfélesége számára nélkülözhetetlenek, beleértve a baktériumokat is. Figyelemre méltó, hogy bár a rezet igen gyakran mondják esszenciálisnak az összes élő számára, de szükségességét ezidáig még nem figyelték meg a kizárólagos anaeroboknál. A legtöbb réz-

3. táblázat

Az átmenetifém-ionok tengervízbeli koncentrációja és biológiai szerepe [6]

Tengervízi koncentráció*	Átmenetifém	Biológiai szerep
Kb. 100—40 nM	Mo	Valószínűleg nélkülözhetetlen az összes élő szervezetnek, beleértve a kizárólagos anaerobokat is
	Zn	Valószínűleg esszenciális az összes élő számára, beleértve a kizárólagos anaerobokat is
	V	Az élő szervezetek széles skálája számára lényeges, de szükségessége nem bizonyított a baktériumoknál. Vanádium tartalmú enzimről még nem számoltak be
	Fe	Esszenciális az összes élő számára, beleértve a kizárólagos anaerobokat is
Kb. 40—10 nM	Ni	Valószínűleg nélkülözhetetlen a magasabbrendű szárazföldi állatok és növények számára
	Ti	Nem bizonyított, hogy bioelem
	U	Nem bizonyított, hogy bioelem
	Cu	Nélkülözhetetlen az összes élőnek, kivéve feltehetően az anaerobokat
Kb. 10—1 nM	Cr	Valószínűleg esszenciális a magasabbrendű szárazföldi állatok számára
	Mn	Az élő szervezetek széles csoportja számára szükséges, beleértve bizonyos baktériumokat is
	Cd	Nem bizonyított, hogy bioelem
	Co	Az élők széles skálájának esszenciális, beleértve bizonyos baktériumokat is
Mb. 1—0,1 nM	W	A W a Mo-t helyettesítheti néhány enzimben
	Ag	Nem bizonyított, hogy bioelem
	Zr	Nem bizonyított, hogy bioelem
	Hg	Nem bizonyított, hogy bioelem
	Nb	Nem bizonyított, hogy bioelem
	Ce	Nem bizonyított, hogy bioelem

* A kicsi vagy nyomnyi mennyiségű tengervízi elemek analízise olyannyira nehéz, hogy a korábban közölt értékek nagyon megbizhatatlanok. Így az elemeket a P. G. BREWER által [7] kiválasztott értékek alapján csoportosítottuk néhány csoportba.

oxid reduktáz oxigént igényel oxidánsként, és a réz-protein elektronvivők a baktériumokban, mint pl. az ezurin, igen magas redox-potenciálúak. Így a réz csak akkor vált bioelemmé, amikor a környezet redox-potenciája megemelkedett, valószínűleg az atmoszferikus oxigén felhalmozódásának eredményeképpen.

A kobalt csak parányi mennyiségben található a tengervízben, mégis mint B_{12}-koenzim „hasznosítódik" a bakteriális enzimek esetében. Az, hogy kicsiny

tengervízbeli koncentrációja ellenére milyen célból hasznosíthatták a primitív szervezetek a kobaltot, magyarázat nélkül marad. Lehetséges, hogy a B_{12}-koenzimben is betöltött specifikus szerepének eredményeképpen, amely feladatban nem helyettesíthette a fejlődés során egyetlen más, nagyobb mennyiségű elem sem. Figyelembe véve azonban a tengervízben különböző formában levő nyomelemek analizísének különleges nehézségét, végső soron nem kizárható, hogy a sokféle formában oldott kobalt (Co(II)-ionok, Co(III)-komplexek stb. . .) teljes mennyisége sokkal nagyobb lehet az eddig közölt értékeknél.

A mangán úgy tekinthető, mint ami nélkülözhetetlen az élő szervezetek széles csoportja számára, és néhány bakteriális enzime is ismert (szuperoxid-dismutáz, hydroxylamine-reduktáz stb. . .).

Mindenesetre, az élőszervezetek által felhasznált átmenetifémek 1 nM-nál nagyobb koncentrációban találhatóak. Ez a mennyiség tekinthető tehát a biológiailag kritikus koncentrációnak.

Kísérleti megközelítés

A fenti megfontolások alapján megpróbáltuk kísérletileg megközelíteni az őstengerben lejátszódó kémiai evolúciót [8, 9].

A természetes kémiai evolúciónak az őstengerben nagyon hosszú idő alatt kellett végbemennie, valószínűleg néhány százmillió évig tartott.

Ahhoz, hogy ezt megvalósítsuk, vagy, végül is, laboratóriumban utánozzuk, a reakciót óriási mértékben meg kell gyorsítanunk. Ezért feltételezett tengeri közegünkben a nélkülözhetetlen átmenetifém-ionok (MoO_4^{2-}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}) koncentrációját ezer-százezerszeresére növeltük, tekintettel arra, hogy ezek feltehetően katalizátorokként vettek részt a kémiai evolúcióban.

Összeállítottunk így egy módosított tengeri környezetet, amint az a 4. táblázatban látható.

4. táblázat

*Módosított tengeri környezet összetétele**

Alkotórész	Koncentráció (M)
HPO_4^{2-}, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Ca^{2+}	mindegyik 0,010
Na^+	0,015
K^+	0,05
Cl^-	0,07
NO_3^-	0,0005
Zn^{2+}, MoO_4^{2-}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}	mind 0,0001

* A kiindulási anyagok hozzáadása után a pH-t 5.5-re állítottuk

Egyszerű kiindulási anyagokként formaldehidet (0.6 M) és hidroxil-amint (0.1 M) alkalmaztunk.* A levegőt nitrogén gázzal helyettesítettük, mivel az ősi atmoszféra még dioxigén mentes volt, és ezenfelül a dioxigén bizonyára elősegítené a labilis köztitermékek és a végtermékek elbomlását. Ezután a reakcióedényeket lezártuk és 105 °C-on tartottuk. A hőmérsékletet úgy választottuk meg, hogy az gyorsítsa a reakciót és bármiféle mikróbás szennyeződést is kizárjon.

Néhány napon belül aminosavak, és polimerjeik kezdtek felhalmozódni, és úgy találtuk, hogy kb. 30—40 napig ezen termékek mennyisége tovább növekedett. Automata aminosav analizátorral negyven ninhidrin-pozitív komponenst találtunk, retenciós idejük alapján ezek közül húszat és a glicilglicint azonosítottuk kísérletileg. Az amino nitrogének teljes termelékenysége a hozzáadott hidroxil-amin nitrogénjére vonatkoztatva kb. 7% volt. Leginkább hitelesített a glicin, alanin, szerin, glutaminsav, prolin, β-alanin és a glicilglicin volt.

5. táblázat

A molibdát koncentráció hatása a különböző aminosavak képződésére [9]

A különböző molibdát-koncentrációkkal végzett kísérletekben képződött termékekben levő aminosavak mennyisége (mol%)

Aminosav	Molibdát-koncentráció		
	10^{-6} M	10^{-4} M	10^{-2} M
Asparaginsav	0,19	0,33	1,50
Treonin	0,46	0,30	0,53
Szerin	4,93	3,47	1,49
Homoszerin	1,07	1,97	0,74
Glutaminsav	0,80	0,33	0,70
Prolin	0,01	0,16	2,75
Glicin	33,61	23,88	10,43
Alanin	3,64	5,03	13,07
α-amino-*n*-butirilsav	0,22	0,29	0,72
Valin	0,01	0,05	0,15
Metionin	0,09	0,40	1,35
Norvalin	1,62	2,34	2,15
Izoleucin	0,51	0,55	0,31
Leucin	0,16	0,13	0,25
Norleucin	0,01	0,04	0,30
β-alanin	2,00	3,12	4,47

* Glicilglicin előállításához: NH_2OH 0,5 M: CH_2O 0,5 M.

Még ismeretlen előttünk, hogyan szelektálódott a húsz protein-aminosav a kémiai és a korai biológiai evolúció során. Vajon ezek az aminosavak halmozódtak fel túlsúlyban az őstengerben? Ezzel kapcsolatban tanulmányoztuk a katalizátorok hatását a képződött aminosavak természetére vonatkozóan (5. táblázat). Megfigyeltük, hogy a molibdát-koncentráció változása figyelemre méltó hatással van a képződött aminosavakra. Az alanin, az aszparaginsav, a β-alanin és különösen a prolin mennyisége növekedett, míg a gliciné és a szeriné csökkent a molibdát-koncentráció növelésével. Ez a megfigyelés a szerves molekulák közötti *természetes szelekció* lehetőségét sugallja a kémiai evolúció során, amely hatás a környezet katalitikus tulajdonságának lehet az eredménye [10].

Az átmenetifém-ionokkal gazdagított, módosított tengeri környezetben végzett kísérleteinkben többé-kevésbé komplex szerkezetű aminosav polimerek képződtek [9, 11]. Ezek között a legegyszerűbb a glicilglicin volt. A nagyobb polimerek összetett kémiai tulajdonságai még nem eléggé tisztázottak. Rokon polimereknek vagy rokon oligomereknek nevezzük őket.

A formaldehidből a hidroxil-aminból történő glicin képződés módja az Oró és mts-i [12] által javasolt hipotézissel magyarázható meg, bár a kísérleti körülmények eltérőek. Mivel a glicinnitril és glicinamid elsődleges képződésére esetünkben szintén megvolt a lehetőség. Glicinből és formaldehidből többé-kevésbé összetett úton más aminosavak is képződhettek.

$$HCHO + NH_2OH \rightarrow CH_2NOH + H_2O$$

$$CH_2NOH \rightarrow HCN + H_2O$$

$$HCHO + NH_3 + HCN \rightarrow H_2O + CH_2(NH_2)CH$$

$$CH_2(NH_2)CN + H_2O \rightarrow CH_2(NH_2)CONH_2$$

$$CH_2(NH_2)CONH_2 + H_2O \rightarrow CH_2(NH_2)COOH$$

A glicilglicin és a hozzá hasonló oligomerek képződésének útja-módja eléggé ismeretlen. Bárhogyan is történik, vizes oldatban a termodinamikailag instabil vegyületek, mint pl. a peptidek képződése mindenféleképpen figyelemre méltó. Úgy vélem, hogy ez az összetett multimolekuláris és multikatalitikus reakciók közötti energiaátvitellel valósul meg.

A peptid kötés kialakulása vizes közegben eléggé valószínűtlen. De számunkra, biokémikusoknak, ez nem is olyan elképzelhetetlen. Tekintsük pl. a cellamentes élesztőextraktummal végzett alkoholos fermentációt. Ez a következőképp írható fel:

$$C_6H_{12}O_6 + 2\ ADP + 2\ Pi \rightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2 + 2\ ATP + 2\ H_2O$$

Az ATP képződése ADP-ből és szervetlen foszfátból (Pi) termodinamikailag lehetetlen vizes közegben. Ellenben a glükóznak alkoholra és szén-dioxidra történő elbomlására ráépülve, a kapcsolódó reakciók termékeként ATP képződhet. Az ATP-t eredményező fermentáció egy multimolekuláris, multikatalitikus rendszerben valósul meg, amelyik 30 enzimet, szerves és szervetlen segédanyagot tartalmaz. Úgy hiszem, hogy a kémiai evolúció sem más, mint ilyen multimolekuláris, multikatalitikus rendszerek létesülése és fejlődése.

A peptid kötések kialakulása kísérleteinkben azt a benyomást kelti, hogy a módosított tengeri közegben a multikatalitikus, multimolekuláris rendszer egy ilyen csírája épült fel.

Ahogyan azt a termodinamikai megfontolások alapján várni is lehetett, kísérleteinkben a már egyszer felhalmozódott glicilglicin fokozatosan elbomlott [11]. Azonban a nyílt őstengerben, ahol a napsugárzással az energia folytonosan pótlódott, a klasszikus termodinamika szempontjából kétségtelenül instabil anyagok mindenféle nehézség nélkül képződhettek és felhalmozódhattak.

Itt szeretnék rámutatni, hogy a viszonylag nagy oligomerek foszfáztípusú aktivitást mutattak a p-nitro-fenol-foszfát hidrolízisében [9].

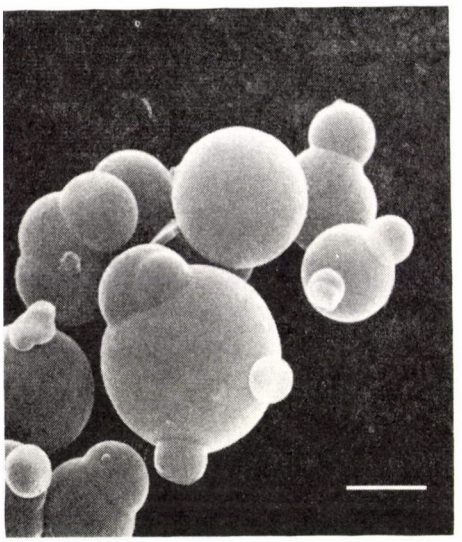
Ezen kutatásaink során, rendezett részecskék képződését figyeltük meg hosszabb idejű (kb. 8 hetes) „érlelés" után. Ezek képződésének mértéke nagyobb volt, ha kiindulási anyagként glicint vagy aminosav keveréket használtunk [13, 14].

Széles körű vizsgálatokat végeztünk azon szervezett részecskék tulajdonságainak tanulmányozása érdekében, amelyek glicinből (50 mM), savas, bázikus és L-aromás aminosavakból képződtek (Glu, Asp, Lys, Arg, His, Phe, Trp és Tyr, mindegyik 5 mM [14]). A részecskéket „marigranulok"-nak neveztük el. Úgy képzeljük, hogy az őstengerben is ilyen részecskék képződtek. Az 1. és 2. ábrán az aminosav keverékből képződött jellegzetes marigranulok scanning elektronmikroszkópos képét láthatjuk. A marigranulok igazán gyönyörű kis gömböcskék, néhol daganatszerű bimbókkal. Különböző felületi szerkezetűeket is felfedezhetünk. A marigranulok felülete alkoholban oldható. Úgy tűnik, hogy a lipidekhez némileg hasonlóak.

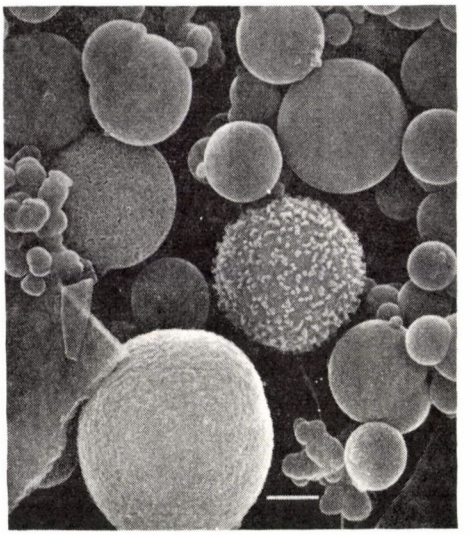
A 6. táblázat a marigranulok kémiai és fizikai tulajdonságait tünteti fel. Az elemi összetétel némileg a protoenzimekéhez hasonló, kivéve a kis hidrogéntartalmat. Az infravörös elnyelés többek között peptid és amin kötések létezését igazolja.

A marigranulok 1 N KOH-ban oldódnak. Az oldott termékek rezisztensek voltak látszólag a legtöbb proteázzal szemben, de az elasztázzal szemben érzékeny szerkezettel bírtak. A marigranulok nitrogéntartalmának 30%-a aminocsoportként volt felszabadítható elasztázzal.

Az oldott termék néhány különböző molekulaméretű polimerből állt (1800, 6900, 10 000 és 82 000 dalton).



1. ábra. A glicinből savas, bázisos és aromás aminosavak keverékéből a módosított tengeri közegben képződött marigranulokscanning elektronmikroszkópos képe (skála egység, 1 μm,[13])



2. ábra. Különböző felületi szerkezetű marigranulok scanning elektronmikroszkópos felvétele (skála egység, 1 μm [13])

6. táblázat

A marigranulok kémiai és fizikai tulajdonságai

Olvadáspont	300 °C
Elem analízis	C, 58,22; H, 3,76; N, 14,23; hamu, 7,62%
IR KBr_{max}	3560–2000, 1710, 1680–1610, 1550, 1510, 1450, 1380, 1260, 1160, 1130, 850, 750 cm^{-1}

Ezidáig még nem tanulmányoztuk a marigranulok biológiai aktivitását. Úgy véljük azonban, hogy szervezett részecskék képződése aminosavakból vizes közegben önmagában is igen figyelemre méltó. A marigranulokat mi a protosejtek egy modelljének tekintjük. A marigranulok a protosejt típusú szerkezetek olyan csoportjához tartoznak, mint amilyen OPARIN koacervátum cseppecskéje [15] vagy FOX proteonid gömböcskéje [16].

Modellkísérletekből az a következtetés vonható le, hogy a tengervízben viszonylag gyakori átmenetifémek ionjai az ősoldatban komplexeket képezhettek a különböző vegyületekkel és protoenzimekké fejlődtek. Szerző szerint így épült fel az őstengerben egy multikatalitikus, multimolekuláris rendszer, és a rendszer fejlődése végül elvezetett a rendezett, multimolekuláris, multienzimatikus rendszerrel jellemezhető élet eredetéhez.

Összefoglalás

A modellkísérletekből az a következtetés vonható le, hogy a tengervízben viszonylag gyakori átmenetifémek ionjai az őstengerben komplexeket képezhettek a különböző vegyületekkel és protoenzimekké fejlődtek. Szerző szerint így épült fel az őstengerben egy multikatalitikus, multimolekuláris rendszer és a rendszer fejlődése végül elvezetett a rendezett, multimolekuláris, multienzimatikus rendszerrel jellemezhető élet eredetéhez.

Summary

It is suggested from model experiments that transition elements relatively abundant in sea water formed complexes with different compounds in the primeval soup and evolved into protoenzymes. Thus a multimolecular, multicatalytic system. was established in the primeval sea. The evolution of the system finally attained the origin of life, characterized by the ordered multimolecular multienzymic system.

IRODALOM

1. S. Arrhenius: Vorstellung vom Weltgebäude der Zeiten. (Akademische Verlags Gesellschaft, Leipzig, 1908).
2. F. H. C. Crick, L. E. Orgel: Icarus, **19,** 341 (1973).
3. F. Hoyle: Mercury, Jan-Febr., 3. (1978).
4. F. Egami: J. Mol. Evol., **4,** 113 (1974).
5. R. M. Klein, A. Cronquist: Quart. Rev. Biol., **42,** 105 (1967).
6. F. Egami: J. Biochem. (Tokyo), **77,** 1165 (1975).
7. P. G. Brewer: Minor elements in sea water. In *Chemical* Oceanography, szerkesztő: J. P. Riley, G. Skirrow. 1 (Academic Press, New York, 1975) 415.
8. M. Ventilla, F. Egami: Proc. Jpn. Acad., **52,** 21 (1976).
9. H. Hatanaka, F. Egami: Bull. Chem. Soc. Jpn., **50,** 1147 (1977).
10. H. Hatanaka, F. Egami: J. Biochem. (Tokyo), **82,** 499 (1977).
11. T. Ochiai, H. Hatanaka, M. Ventilla, H. Yanagawa, Y. Ogawa, F. Egami: Proc. 5th Intern. Conf. Origin of Life (Center Acad. Publ. Japan. 1978) 135. részben nem publikált.
12. J. Oró, A. Kimball, R. Fritz, F. Master: *Arch. Bioch. Biphys.* **85,** 115 (1959).
13. H. Yanagawa, F. Egami: Proc. Japan Acad., **53,** 42 (1977).
14. H. Yanagawa, F. Egami: Proc. Japan Acad., **54,** (B) 10 (1078), részben nem publikált.
15. A. I. Oparin: Genesis and Evolutionary Development of Life (Academic Press, New York, 1968).
16. S. W. Fox, K. Dose: Molecular Evolution and the Origin of Life (Marcell Dekker, 1977).

Fordította:
Gáspár Vilmos

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 11—22

BÓR—NITROGÉN EGYSÉGET TARTALMAZÓ MOLEKULÁK MINT LIGANDUMOK ÁTMENETIFÉM-KOMPLEXEKBEN*

GÜNTER SCHMID

(Fachbereich Chemie der Universität Essen, D-4300 Essen-1, Universitätstrasse, NSZK)

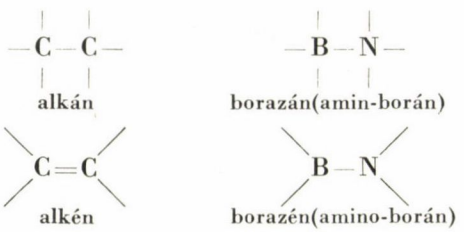
Érkezett 1978. október 10-én

Bevezetés

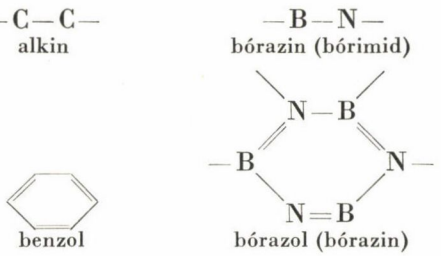
Kereken 30 évvel ezelőtt ismerte fel EGON WIBERG [1] a bór—nitrogén rendszerek és a szén—szén vegyületek közötti izoelektronos kapcsolatot. E kapcsolat ezeknek az elemeknek a periódusos rendszerben egymáshoz képest elfoglalt helyéből következik. Egy BN párnak ugyanannyi vegyérték elektronja van mint két szénatomnak: 8. Még az sp^3 konfigurációjú atomok sugarainak összege is hasonló: 158, illetve 154 pm. Érthető, hogy ezekből az adatokból kiindulva további analógiák és hasonlóságok után kutattak — nem eredménytelenül.

Különösen jól ismert példa a benzol és a borazin rokonsága, e vegyületpár meglepően nagyszámú majdnem azonos számértékű jellemzőt mutat kötéstávolság, forráspont, olvadáspont, sűrűség, elpárologtatási hő, kritikus hőmérséklet stb. E hasonlóságokkal ellentétben viszont a két vegyület kémiai viselkedése jelentősen különbözik. Az aromás benzolra jellemző helyettesítési reakciók a borazinnál nem ismeretesek. Ezáltal természetesen az izoelektronos rokonság elve vitathatóvá válik. E kérdésre a továbbiakban még részletesen vissza fogunk térni.

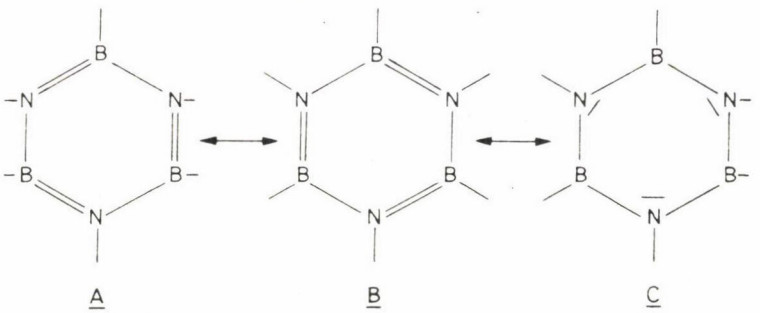
A következőkben néhány általános példán részletesebben meg kívánjuk világítani a Wiberg-féle felfogást. (E példáknál a nevezéktani analógia ma már kevésbé világos, itt az analógiák hangsúlyozása céljából a Wiberg-féle nevezéktant használjuk de zárójelben megadjuk az IUPAC által a közelmúltban elfogadott nevezéktan szerinti nevet is.) Hasonlítsunk össze előbb néhány B, N kötéstípust C, C kötésű megfelelőikkel:



* Az MTA Kovalens Szervetlen Vegyületek Munkabizottságának 1978. október 9—10-i ülésszakán (Visegrád) elhangzott előadás.



A bemutatott példákból a formai hasonlóság nyilvánvaló. Ugyanakkor ha az elektronegativitásokat vesszük szemügyre a következő figyelemre méltó eredményre jutunk. Az elektronegativitások *összege* (C + C = 2,5 + 2,5 = 5; B + N = 2 + 3 = 5) azonos, ugyanakkor az elektronegativitásban mutatkozó jelentékeny *különbség* a B, N rendszereknél azt eredményezi, hogy az elektronegatívabb nitrogénatomon lényegesen nagyobb elektronsűrűség alakul ki mint a bóratomon, nyilvánvalóan befolyásolva ezáltal a kémiai sajátságokat. Az elektronsűrűség egyenlőtlen eloszlása miatt a benzoléhoz hasonló klasszikus aromás jelleg nem alakul ki a bórazinnál ugyanúgy, ahogy az amino-boránoknál vagy a bórimideknél sem figyelhető meg tiszta kettős- illetve hármas-kötés jelleg. A bórazin esetében a mondottak jól kifejezhetők néhány mezomer határforma segítségével, melyeknek a benzolnál nem lenne értelme:



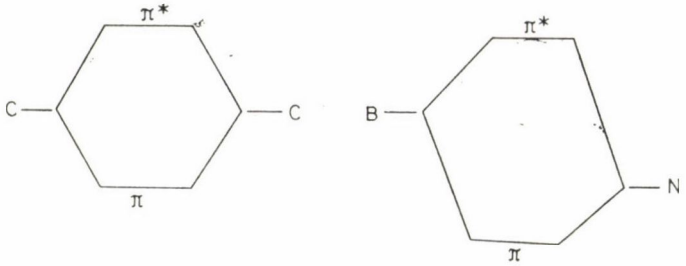
A bórazin esetében részleges elektrondelokalizáció, NMR mérések révén, kísérletileg is kimutatható volt, így az A és B határszerkezetek létezése bizonyos mértékig alátámasztottnak tekinthető [2—5]. Nyilvánvaló tehát a bórazin aromás vagy nem-aromás jellegével kapcsolatos vita jogossága, mivel a tényleges viszonyok mindkét felfogással többé-kevésbé leírhatók.

E benyolult kötésviszonyok ellenére — vagy éppen ezek miatt — már régen próbálkoztak azzal, hogy a bórazint, mint aromás ligandumot átmenetifém-komplexbe vigyék. E kísérletek sokáig sikertelenek maradtak, míg H. WERNERnek 1967-ben sikerült az első bórazin-átmenetifém komplexet előállítani [6].

A preparatív eredmények ismertetése előtt még röviden ki szándékozunk térni a B, N- illetve C, C-π-komplexek kötésviszonyaira.

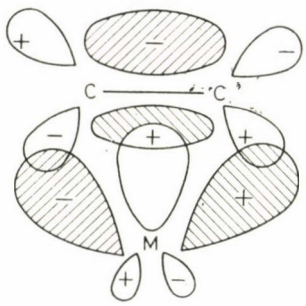
Kötésviszonyok

Az MO szemléletmód különösen alkalmas a B, N és C, C rendszerek közötti különbség szemléltetésére. A π és π^* kötések vázlatos diagramjait az 1. ábra mutatja. Egy egyszerű C, C kettőskötéses rendszer esetében (pl. etilén)



1. ábra

a π- és π^*-pályák energianívói szimmetrikusan helyezkednek el az atompályák alatt és felett. Ez azt jelenti, hogy ha a molekula koordinációs kötésbe lép, e kötés donor és akceptor komponensének kialakításában mindkét szénatom egyformán vesz részt (2. ábra). Az etilén betöltött π-molekulapályája egy megfelelő szimmetriájú üres fém-pályával fed át, míg az üres π^*-pályák a fém betöltött *d*-pályájával alakítanak ki erős viszontkoordinációs kötést.

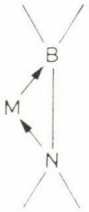


2. ábra

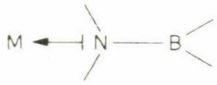
A B, N rendszerek esetében mások a viszonyok. Itt a π-MO a nitrogénhez, a π^*-MO a bórhoz közelebb lokalizálódik, ilymódon, a B, N-egység donorsajátsága inkább a nitrogénhez (magános pár), akceptor jellege pedig a bóratomhoz (p_z-atompálya) kötődik.

Ezen különbségek ismeretében és az így elkövetett hiba tudatában a B, N-komplexek esetében is "π-komplexekről" fogunk beszélni, addig amíg a kötésviszonyok a vázolt datív-retrodatív képnek megfelelnek. A preparatív és szerkezetfelderítő kutatás egyik legfontosabb problémája ennek bizonyítása.

Az etilén-típusú C, C-molekuláktól eltérően a B, N-rendszerek kétféleképp koordinálódhatnak az átmenetifém-atomhoz:



A; π-koordináció

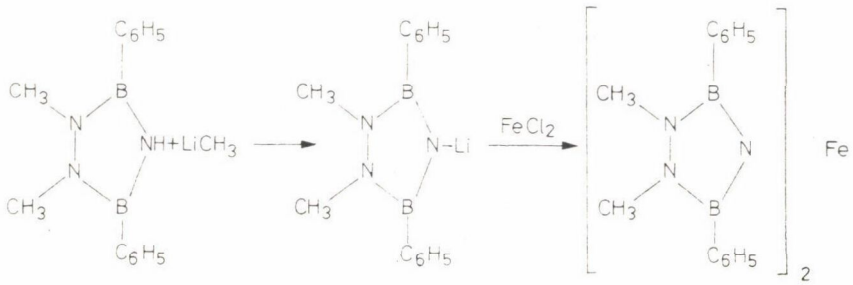


B; σ-koordináció

Ha a (B, N)-M-rendszerben kialakuló kötés teljes donor-jellegét a nitrogénatomhoz, a teljes akceptor-részt pedig a bóratomhoz rendeljük akkor az *A*-képlettel leírt kötéstípushoz jutunk. Ezt a kötéstípust nevezzük π-kötésnek. A *B*-szerkezet esetében azonban a B, N rendszer csak donor-szerepet tölt be, mégpedig a nitrogén magános párja révén — ez esetben egy egyszerű σ-kötésű amin-ligandummal van dolgunk. A két forma megkülönböztetésére igen alkalmas a ^{11}B—NMR spektroszkópia. *B* típusú kötés esetében a nitrogénatomról elektronsűrűséget „vonunk el", ennek következtében a bóratom is elszegényedik elektronokban, mivel a B, N kötés $N \rightarrow B$ komponense nagymértékben csökken vagy akár meg is szűnik. Ez a hatás a ^{11}B-rezonancia jel alacsonyabb térerők felé való eltolódásában mutatkozik meg. Másként áll a helyzet *A*-típusú kötés esetében. Bár a nitrogénatom itt is donorként működik az átmenetifémmel szemben, de a bóratom a fématom felől viszontkoordináció révén elektronsűrűséget nyer. Ezáltal a bóratom mágneses árnyékolása nagyobb lesz mint nem-koordinált állapotban, ami pedig a ^{11}B-rezonancia jelnek nagyobb térerők felé való eltolódását okozza. Ezek az egyszerű megfontolások, a ^{11}B—NMR mérések felhasználásával igen könnyűvé teszik a kétféle kötéstípus megkülönböztetését.

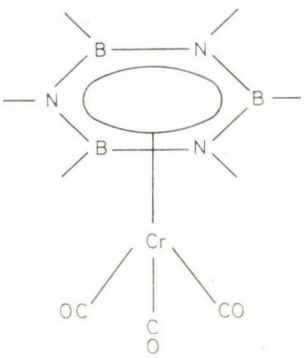
Preparatív eredmények

Az első olyan átmenetifém-komplexet, mely egy B, N-gyűrűrendszert tartalmazott ligandumként Nöth és Regnet [7] állították elő:



A sötétbarna komplex diamágnesessége (a ferocénnel izoelektronos szerkezet ezt kívánja meg), a $^{11}B-NMR$ jelnek a szabad ligandumhoz képest nagyobb térerők felé mutatott eltolódása (3 ppm) ferrocén-analóg szendvicsszerkezet kialakulására engednek következtetni, anélkül, hogy a lehetséges eclipsed- vagy staggered-konformációt meg tudnánk különböztetni.

Mint az előzőekben már említettük H. WERNER-nek sikerült az első olyan átmenetifém-komplexet előállítani, melyben egy bórazin származék π-arén szerű koordinációban foglal helyet. WERNER a $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$-ban az acetonitril ligandumoknak dioxános oldatban mutatott könnyű helyettesíthetőségét használta ki a hexametil-bórazin—trikarbonil-króm előállításához. Az ezután következő időszakban egész sor további bórazin-komplexet sikerült előállítani, melyekben átmenetifém, Cr és Mo szerepel [8—11]. A (hexaetil-bórazin)-trikarbonil-króm röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározása (3. ábra)



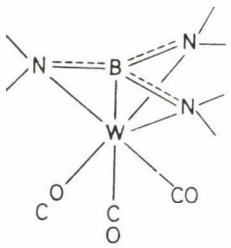
3. ábra

valóban kimutatta, hogy e molekula a benzol-trikarbonil-krómhoz messzemenően, ha nem is teljes egészében hasonló geometriájú [12]. A benzol-analógtól eltérő szerkezeti vonás az, hogy a bórazin-gyűrű atomjai nem egészen koplanárisak, viszont a ^{11}B-rezonancia jelnek nagyobb térerők felé való eltolódása (7 ppm) a várakozásnak megfelelően észlelhető volt.

A BN-csoport és egy fématom közötti, a bevezetőben tárgyalt kötésmódok elvileg nemcsak gyűrűs bór—nitrogén vegyületeknél valósulhatnak meg. Nyíltláncú amino-boránoknak még inkább hasonló kölcsönhatásba kell lépniük. E szempontból rendre megvizsgáltunk tri-, di- és monoamino-boránokat: $(R_2N)_3B$, $(R_2N)_2BR'$ és R_2NBR_2. A triamino-boránoknak nincs izoelektronos rokonuk a szén-kémiában, de várható volt, hogy a három B, N kötés következtében érdekes kötés-partnerei lesznek az átmenetifémeknek.

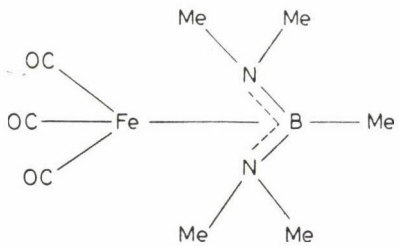
$(Me_2N)_3B$ reakciója $(CH_3CH)_3W(CO)_3$-lal [13] — bár alacsony hozammal — egy kevéssé stabilis, sárga, kristályos komplexhez vezet, mely 20—40 °C között szublimál 10^{-3} torr nyomáson és amelynek összetétele $(Me_2N)_3BW(CO)_3$.

A ^{11}B-rezonancia adatok alapján kétségtelen, hogy e vegyületnél is π-típusú kötés alakul ki az amino-borán és az átmenetifém-atom között: a $^{11}B-NMR$ jel itt is magasabb térerők felé tolódik el, 6 ppm-nyit a nem komplexált molekulához képest. Így szerkezete vázlatosan a következő:



A diamino-boránok, $(R_2N)_2BR'$, az allil-anionoknak izoelektromos analógjai, melyek — mint ismeretes — 4π-elektron-donorok.

A diamino-borán semleges jellege — a $C_3H_5^-$ anionnal ellentétben — semleges fémet kíván meg. Ez a követelmény az (1) egyenlet szerinti szintézisnél teljesül, míg a (2) egyenletnél a vas egy részének redukciója következik be és így a termékekben a bisz(dimetil-amino)-metil-borán ligandum formálisan a $Fe(CO)_5$ két karbonil-csoportját helyettesíti a képződő $[(Me_2N)_2BMe]Fe(CO)_3$-ban [14] (4. ábra). Míg a szabad $(Me_2N)_2BMe$ $^{11}B-NMR$ jele 33,5 ppm-nél



4. ábra

$$Fe_2(CO)_9 + (Me_2N)_2BMe \rightarrow [(Me_2N)_2BMe]Fe(CO)_3 + Fe(CO)_5 + CO \quad (1)$$

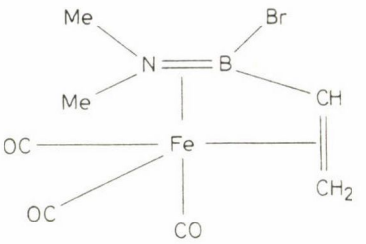
$$2(\pi\text{-}C_3H_5)FeBr(CO)_3 + (Me_3N)_2BMe \rightarrow [(Me_2N)BMe]Fe(CO)_3 + \\ + FeBr_2 + 2\text{,,}C_3H_5\text{''} \quad (2)$$

($BF_3.Et_2O$-hoz képest alacsonyabb térerő felé), addig vas-trikaronil származékáé 20 ppm-nél jelentkezik, tehát újfent jelentékeny eltolódás észlelhető nagyobb térerők felé. Hasonlóak a viszonyok a $[(Me_2N)_2BMe]PdCl_2$ és a $[(Me_2N)_2BCl]PdCl_2$ komplexeknél is [15].

A C=C és a B=N rendszerek analógiája különösen jól látható a vinil-amino-boránoknál, melyekben mindkét szóban forgó csoport előfordul (pl. (3) egyenlet) [14].

$$Fe_2(CO)_9 + H_2O{=}CH{-}B(Br)NMe_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow [(CH_2{=}CH{-}B(Br)NMe_2]Fe(CO)_3 + Fe(CO)_5 + CO \qquad (3)$$

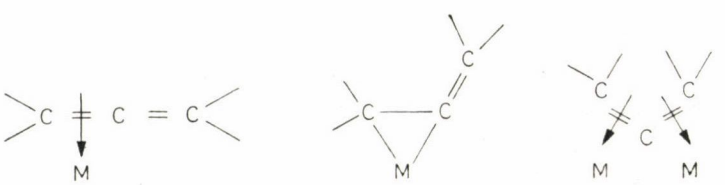
A (3) egyenlet termékének szerkezetét az 5. ábra mutatja. A B=N és a C=C csoportok egyenrangúan foglalják el a vas egy-egy koordinációs helyét. A $^{11}B-NMR$-jel eltolódása ez esetben is a várható irányú és mértékű: 7,4 ppm, nagyobb térerő irányában.



5. ábra

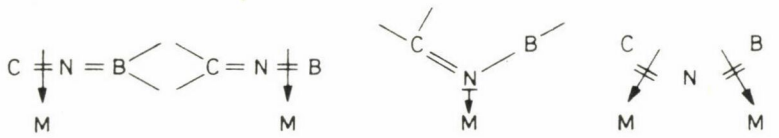
Monofunkciós amino-boránként a (dimetil-amino)-(dimetil-borán)-t tudtuk felhasználni. E vegyület bisz (π-allil)nikkellel reagálva a (π-C_3H_5)Ni (Me_2NBMe_2)$_2$ összetételű komplexet adja, mely vörös, olajos folyadék [14]. Formálisan két amino-borán molekula helyettesítette a 4 elektronos $C_2H_5^-$ ligandumot, de ugyanakkor a nikkelatom oxidációfoka +2-ről +1-re változott. A komplex $^{11}B-NMR$ jele a szabad ligandumhoz képest 12 ppm-mel magasabb térerők felé eltolódva jelentkezik.

Megfigyelhettük, hogy az összes eddig tárgyalt amino-borán rendszer π-ligandumként (A típus) viselkedik (a bevezetőben vázolt kötésviszonyoknak megfelelő határok között és a rokon szén-ligandumokkal teljesen egyenrangú. Ezek után nyilvánvalóan igen érdekessé válik az a kérdés, hogy vajon létezik-e egyáltalán B(σ)-típusú koordináció a bór—nitrogén vegyületek átmenetifém-származékainak kémiájában. A koordináció e típusának első példáját az ún. ketiminoboránok, ill. N-boril-ketiminek ($R_2C{=}N{=}BR_2'$) ligandumként való alkalmazásakor találtuk meg. Az N-boril-ketiminek az alléneknek felelnek meg a szénkémiában. Az alléneknél a koordinációnak 3 alaptípusa lehetséges:



I. II. III.

Ezzel szemben az N-boril-ketimineknél több változat lehetséges:



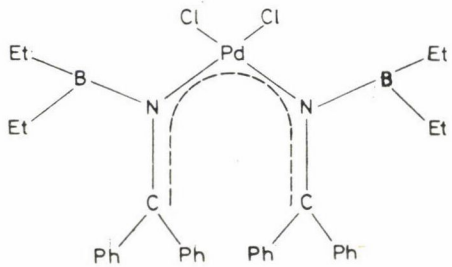
IV. V. VI. VII.

A IV., V. és VII. típusok π-komplex jellegűek, míg a VI. σ-komplexnek tekinthető.

A (4) egyenletnek megfelelően a $Ph_2C{=}N{=}BEt_2$ képes arra, hogy bisz-(benzonitril) palládium-dikloridból a benzonitril ligandumot kiszorítsa [16].

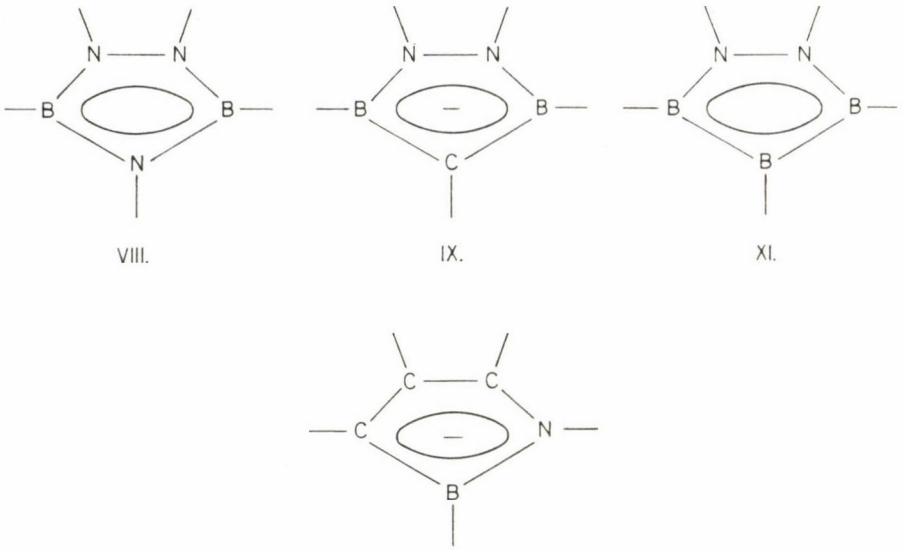
$$(PhCN)_2PdCl_2 + 2\ Ph_2C{=}N{=}BEt_2 \rightarrow 2\ PhCN + (Ph_2C{=}N{=}BEt_2)PdCl_2 \quad (4)$$

A termék ^{11}N—NMR spektruma világosan kizárja a IV., V. vagy VII. típusú koordinációt, mivel a komplex ^{11}B-jele a szabad ligandumához képest igen erőteljes (18 ppm) eltolódást mutat a kisebb térerők felé. A mágneses magrezonancia spektrumból következtethető VI. típusú koordinációval összhangban vannak az infravörös színkép jellemző sávjai: a CBN vegyértékrezgési tartományban két sávot észlelhetünk 1600 és 1575 cm^{-1}-nél, míg a szabad ketimino-borán e területen csak egy abszorpciót mutat 1787 cm^{-1}-nél, melyet csatolt C=N=B rezgéshez rendelnek. A C=N-rezgés ilyen hosszúhullámú helyzete arra utal, hogy a C, N-π-rendszer is részt vesz a fémmel való kölcsönhatásban, úgyhogy a 6. ábrán látható szerkezetet javasolhatjuk.



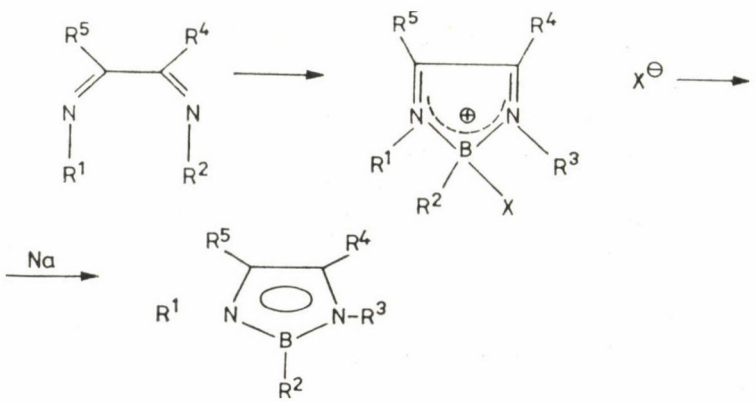
6. ábra

A bór—nitrogén rendszerek koordinációs kémiájában különösen vonzó az öttagú gyűrűk tanulmányozása, mivel ezek izoelektronosak a nevezetes $C_5H_5^-$ szerves ligandummal. A jelen összefoglalóban bemutatott első példa egy B_2N_3-gyűrű volt, mely Fe(II)-vel a ferrocén-analóg $(B_2N_3)_2Fe$-hoz vezetett. Az összes kombinációs lehetőségek figyelembevétele a 7. ábrán bemutatott ötös gyűrűkhöz vezet, melyek a ciklopentadienil ligandum helyettesítőiként

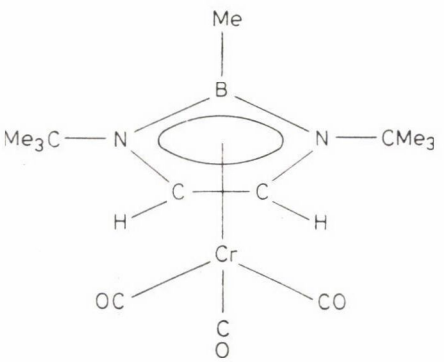


7. ábra

számításba jönnek. Ezek közül az ötös gyűrűk közül 1967-ben csak a VIII. volt ismeretes, úgyhogy a $(B_2N_3)_2Fe$ előállításán kívül nem sok további lehetőség maradt. A IX-nek megfelelő anion mindmáig nem ismert. Ezzel szemben NIEDENZU [17] 1973-ban leírta a X.-nek megfelelő első molekulát, egy úgynevezett diaza-borolint. A telített gyűrű katalitikus dehidrogénezése mindazonáltal nem volt általánosítható előállítási módszer s ezért egy jobb szintézisutat kerestünk és találtunk [18, 19] ((5) egyenlet).



E módszerrel különféle helyettesített diaza-borolinek állíthatók elő, az $R^1=R^3=t-B$, $R^2=Me$, $R^4=R^5=H$ származékból elsőként állítottunk elő [20] egy diaza-borolin-átmenetifém komplexet (8. ábra). Az anyag sárga tűs kristályokat képez, melyek 170 °C felett elbomlanak. A tömegspektrumban észlelhető a molekulaion, M/e = 330, valamint az $Cr_5(CO)^+$ és az LCr^+ (L = diaza-borolin) ionok jelenléte. Az infravörös színkép a ν(C—O) tartományban két igen erős sávot mutat, 1929 és 1813 cm^{-1}-nél, melyek a $Cr(CO)_3$ csoport lokális C_{3v} szimmetriájával magyarázhatók. E komplex esetében is jellemző a ^{11}B—NMR jelek viselkedése: a nem-komplexált gyűrű jele 26,2 ppm-nél, a komplexé 18,3 ppm-nél jelentkezik, tehát itt is nagyobb térerők felé tolódik el a ^{11}B-rezonanciasáv helyzete. A ^{13}C—NMR spektrum összhangban van a ^{11}B—NMR jel viselkedésével, itt ugyanis az várható, hogy egy $LCr(CO)_3$ rendszerben az L növekvő elektrondonor sajátságával csökken a karbonil-csoportok szénatomjainak mágneses árnyékolása (8. ábra). Valóban a komp-

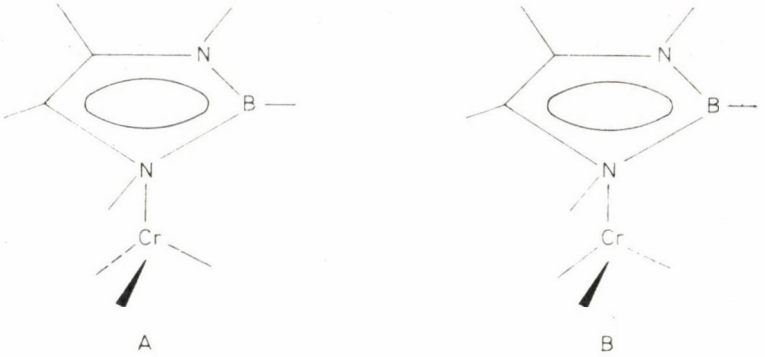


8. ábra

lexnél $\delta_{13C}(CO)$ = 234,6 ppm észlelhető, szemben a $Cr(CO)_6$-nál megfigyelt 212,5 ppm értékkel. A ^{13}C—NMR jel helyzete alapján a diaza-borolin ligand-erőssége a mezitilinével hasonlítható össze ($(\pi$-mes$)Cr(CO)_3$: 235,1 ppm).

Egyelőre nem tudunk semmilyen kézenfekvő okot találni arra vonatkozóan, hogy eddig még nem sikerült semmilyen más fémmel diaza-borolin komplexet előállítanunk. Sem Mo, sem W, sem a többi átmenetifém, melyeket e szempontból kipróbáltunk, nem adott stabil, elkülöníthető diaza-borolin komplexet. $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ és $(CH_3CH)_3Mo(CO)_3$ elegye 1,3-di(t-butil)-2-metil-1,3,2-diaza-borolinnal kvantitatív és szelektíven a megfelelő Cr-komplexszé reagál!

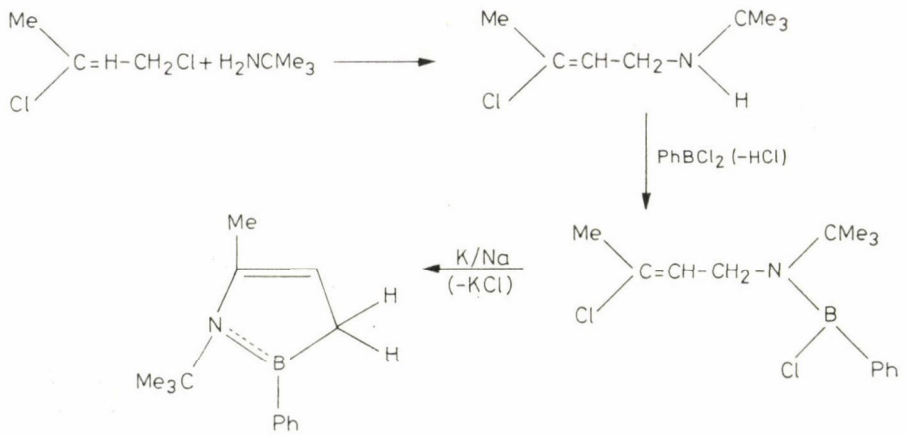
Hoffmann [21] MO-számításai szerint a diaza-borolin-trikarbonil-króm komplexnek két konformerje (9. ábra) van, melyek közül *A* 12,3 kcal/mól-lal stabilabb mint *B*.



9. ábra

Végül fennmarad még a XII. típusú (7. ábra) gyűrűk problémája. E ligandum — anionként — elvileg jobb komplexképző lehetne, mint a semleges diaza-borolinok. A XII. anionnal várhatóan ugyanazok a klasszikus reakciók végezhetők el, mint a ciklopentadienil anionnal.

Az első 1,5-aza-bora-ciklopentadién gyűrű szintézisét a következő úton tudtuk megoldani:



A ciklopentadién származék hozama eléggé alacsony, mivel a termék nagy része káliummal továbbreagál. Az a kérdés, hogy ekkor a megfelelő XII. típusú anion keletkezik-e, még további vizsgálatokat igényel.

Összefoglalás

Különböző bór—nitrogén rendszerek komplexképzés szempontjából való vizsgálata arra az eredményre vezetett, hogy ezek „valódi" π-ligandumként viselkednek. Így a diamino-boránok, $(R_2N)_2BR'$, a π-allil rendszerekkel, a monoamino-boránok, $R_2NBR'_2$, a tetraalkil-etilénekkel voltak összehasonlíthatók. A ciklopentadienil anion különböző szénatomjainak

bór- és nitrogén-atomokkal való helyettesítése olyan heterociklusokhoz vezet, melyek a $C_5H_5^{\ominus}$ ligandumot fémkomplexekben helyettesíteni tudják. Ketimino-boránok, $R_2C{=}N{-}BR'_2$ példáján ki lehetett mutatni, hogy bór—nitrogén rendszerek bizonyos esetekben δ-komplexeket is képeznek, anélkül, hogy fém-B kölcsönhatás kialakulna, mely a „π-komplexeknél" minden esetben kimutatható volt.

Summary

Investingation of various boron-nitrogen systems from the aspect of complex formation proved that these behave as "real" π-lingands. Thus the diaminoboranes $(R_2N)_2BR'_2$ were comparable with the π-allyl systems whereas the monoaminoboranes R_2NBR_2 with the tetraalkyl ethylenes. The substitution of various carbon atoms of the cyclopentadienyl anion by boron and nitrogen atoms afforded heterocycles which were suitable for the substitution of the ligand $D_5H_5^{\ominus}$ in metal complexes. On the example of ketiminoboranes $R_2C{=}N{-}BR'_2$ it was possible to detect that the systems boron-nitrogenen may form in certain cases σ-complexes without the creation of a metal—interaction which latter was detectable in every case in "π-complexes".

IRODALOM

1. E. Wiberg: Naturwissenschaften **35,** 182 (1948) ibid **35,** 212 (1949).
2. K. Ito, H. Watenabe, M. Kubo, J. Chem. Phys. **34,** 1043 (1961).
3. E. F. Mooney, Spectrochim. Acta, **18,** 1355 (1962).
4. Q. Ohashi, V. Kurita, T. Tonati, H. Watenabe, T. Nakagawa, M. Kubo, Bull. Chem. Soc. Japan, **35,** 1317 (1962).
5. W. D. Phillips, H. C. Miller, E. L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc. **81,** 4496 (1959).
6. R. Prinz, H. Werner, Angew. Chem. **79,** 63 (1967).
7. H. Nöth, W. Regnet, Z. anorg. Allgem. Chem. **352,** 1 (1967).
8. H. Werner, R. Prinz, E. Deckelmann, Chem. Ber. **102,** 95 (1969).
9. K. Deckelmann, H. Werner, Helv. Chim. Acta **53,** 139 (1970).
10. M. Scotti, H. Werner, Helv. Chim. Acta **57,** 1234 (1974).
11. K. Deckelmann, H. Werner, Helv. Chim. Acta **54,** 2189 (1971).
12. G. Huttner, B. Krieg, Chem. Ber. **105,** 3437 (1972).
13. G. Schmid, H. Nöth, J. Deberitz, Angew, Chem. **80,** 282 (1968).
14. G. Schmid, Chem. Ber. **103,** 528 (1970).
15. G. Schmid, L. Weber, Z. Naturforsch. **25 B,** 1083 (1970).
16. G. Schmid, L. Weber, Chem. Ber. **107,** 547 (1974).
17. J. S. Merriam, K. Niedenzu, J. Organomet. Chem. **51,** C 1 (1973).
18. L. Weber, G. Schmid, Angew. Chem. **86,** 519 (1974).
19. G. Schmid, J. Schulze, Chem. Ber. **110,** 2744 (1977).
20. G. Schmid, J. Schulze, Angew. Chem. **89,** 258 (1977).
21. R. Hoffmann, személyes közlés.

Fordította:
Pályi Gyula

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 23—39.

AZ ESCA MINT ANALITIKAI BERENDEZÉS, ÖSSZEHASONLÍTVA EGYÉB FELÜLETVIZSGÁLÓ MÓDSZEREKKEL*

SALVATORE PIGNATARO

(Istituto Dipartimentale di Chimica e Chimica Industriale Universita di Catania, v. A. Doria 8 —CATANIA, ITALIA)

Érkezett 1978. október 25-én

Egy anyag számos fizikai-kémiai tulajdonsága és ezáltal gyakorlati alkalmazása nagymértékben függ az anyag és felületi rétegének tulajdonságaitól. Ez a tény már régóta ismeretes, de csak újabban — a modern felületvizsgáló módszerek kifejlesztésének következtében — lehetünk tanúi az ilyen jellegű, tehát a felületek fizikai-kémiai jellemzőire vonatkozó kutatások fellendülésének. Bárki, aki a katalízis, a korrózió, a félvezető technológia, a metallurgia, a kenő- és ragasztóanyagok, a polimerek, a festékbevonatok, sőt a műszálak kutatásának területén járatos, megfigyelhette azt az ugrásszerű fejlődést, amelyet ezeknek a technikáknak az alkalmazása a jelenségek mélyebb megértéséhez nyújtott.

Egy ilyen áttekintés keretein belül nem törekedhetünk teljességre. A felületek kutatásával foglalkozó technikák száma meghaladja a hatvanat; tárgyalásunkban tehát arra szorítkozunk, hogy ismertessük a legfontosabb módszerek fizikai alapját képező elveket. A bemutatásra kerülő néhány alkalmazási típust szervetlen kémiai szempontból állítottuk össze.

Egy szilárd anyagot és annak egy gázzal vagy másik szilárd anyaggal való határfelületét tekintve, határfelületen általában monoatomos réteget értünk. A gyakorlatban azonban ez a meghatározás persze függ a vizsgált anyagtól és annak felhasználásától. Ez általában 100 Å-t meg nem haladó rétegvastagságot jelent, de esetenként arra is igény merül fel, hogy egy anyagot mikron nagyságrendű mélységig jellemezzünk.

Az 1. táblázat egy ilyen rétegről nyerhető ismereteket foglal össze. Ezek közül bármelyik többféle kísérleti technikával is meghatározható. Az anyagi rendszerek molekuláinak atomi szintű tanulmányozásánál használatos általános gyakorlat szerint, a rendszert itt is kívülről kell gerjeszteni valamilyen módon. Az itt tárgyalásra kerülő módszerek a vizsgált felület foton-, elektron- vagy ion-bombázásán alapulnak.

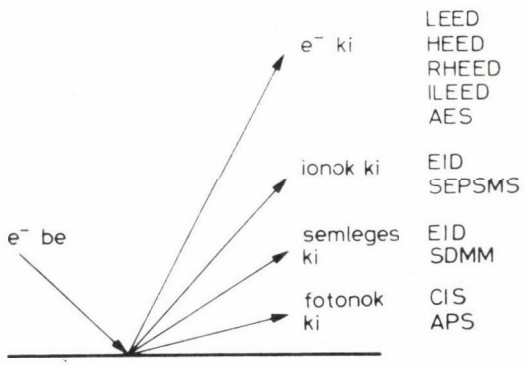
* Elhangzott a Spektroszkópiai Albizottság és az MKE Tömegspektroszkopikus Szakcsoportjának együttes ülésén, 1978. október 25-én.

1. táblázat

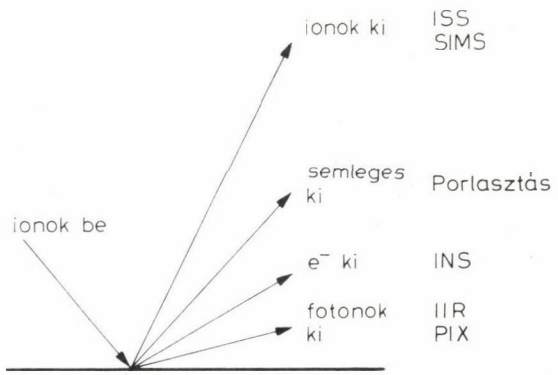
A felületvizsgáló módszerek alkalmazásával nyerhető ismeretek

1. A felület kémiai összetétele { elemi / izotópos / molekuláris }
2. A kémiai összetétel a felülettől mért távolság függvényében
3. Az adszorbeált gáz és a szilárd hordozó elektronszerkezete
4. Kristályszerkezet

Az 1. ábra az elektron-bombázáson alapuló, és a kölcsönhatás következtében a felületről kilépő elektronok, ionok, semleges részecskék vagy fotonok analízisét végző kísérleti technikákat foglalja össze. A 2. ábra néhány olyan kísérleti technikát (és elnevezésük rövidítését) mutat be, melynek során a felületet ionokkal bombázzuk és a kilépő ionok, semleges részek, elektronok

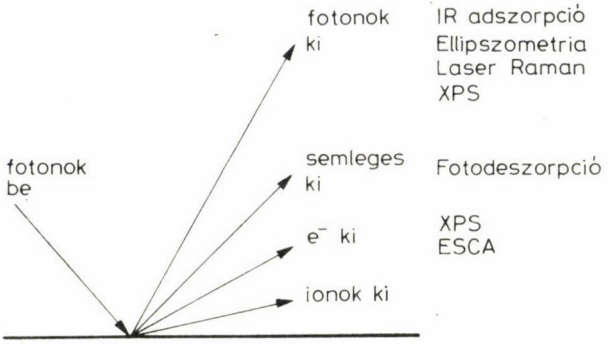


1. ábra. Elektron-bombázáson alapuló felületvizsgáló módszerek [1]



2. ábra. Ion-bombázáson alapuló felületvizsgáló módszerek [1]

vagy fotonok vizsgálata révén jutunk kísérleti adatokhoz. A 3. ábra néhány foton-ütközéses módszert szemléltet.

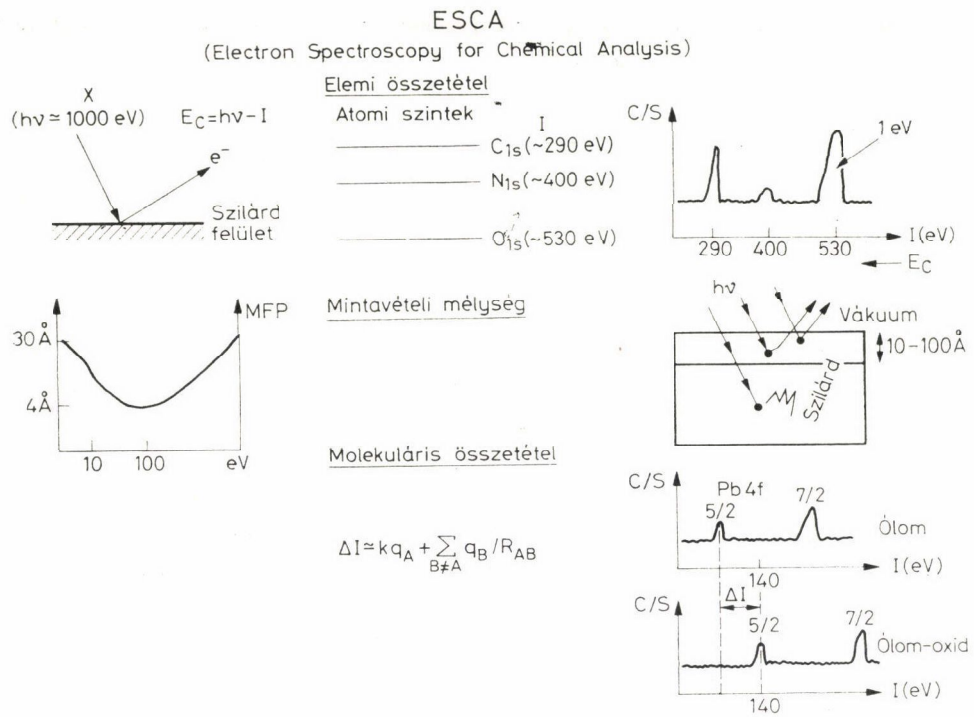


3. ábra. Foton-bombázáson alapuló felületvizsgáló módszerek [1]

Lássuk tehát, hogy az előző ábrákon bemutatott technikák közül melyek azok a legjelentősebbek, amelyek segítségével az 1. táblázat 1. és 2. pontjaiban vázolt ismeretekhez juthatunk.

Az első és legfontosabb információ, amelyet a felületek vizsgálata során elvárunk, magán a felületen elhelyezkedő atomok kémiai összetétele. Az ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), a SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), az AES (Auger Electron Spectroscopy), a PIXE (Proton Induced X-Rays Emission), az ISS (Ion Scattering Spectroscopy) és az RB (Rutheford Backscattering) szolgáltatják ezt az információt.

A 4. ábra az ESCA alapjául szolgáló elvek összefoglaló sémáját szemlélteti. Az 1000 eV nagyságrendű energiával rendelkező és néhány mm^2 (vagy nagyobb) keresztmetszetű röntgensugár-nyalábnak az anyagba történő behatolási mélysége elsősorban a fotoenergiától és az anyag természetétől függ ($\sim 10^4$ Å). A minta molekulái ekkor ionizálódnak, s azt fotoelektron-emisszió kíséri. Az elektronok kinetikus energiája a bombázó fotoenergiával és az elektronkötési energiával van kapcsolatban a következő összefüggés szerint: $E_k = hv - I$. Figyelembe véve, hogy az ionizációs energiák elemenként, és egyazon elem esetén elektron típusonként (1s, 2p, 3d) változnak, érthető, hogy a mérés folyamán különböző kinetikus energiával rendelkező elektron „családokhoz" jutunk. Az elektronok kinetikus energia-spektruma alapján tehát a minta elemanalízise elvégezhető. Meg kell jegyezni, hogy I (vagy E_k) pontos értéke a 4. ábrán látható közelítő egyenlet szerint (ahol k arányossági tényező, q_A az ionizált A atomon levő töltéssűrűség, q_B a szomszédos atomokon található töltéssűrűség, r_{AB} az A és B atomok közötti távolság) függ az ionizált atom kémiai környezetétől. E kémiai eltolódás nagyságából további ismeretek nyerhetők a kötési viszonyokra vonatkozóan. A vizsgálatok azonban csak a felületre, nem pedig az anyag egészére jellemzők. Az emittált fotoelektronok az

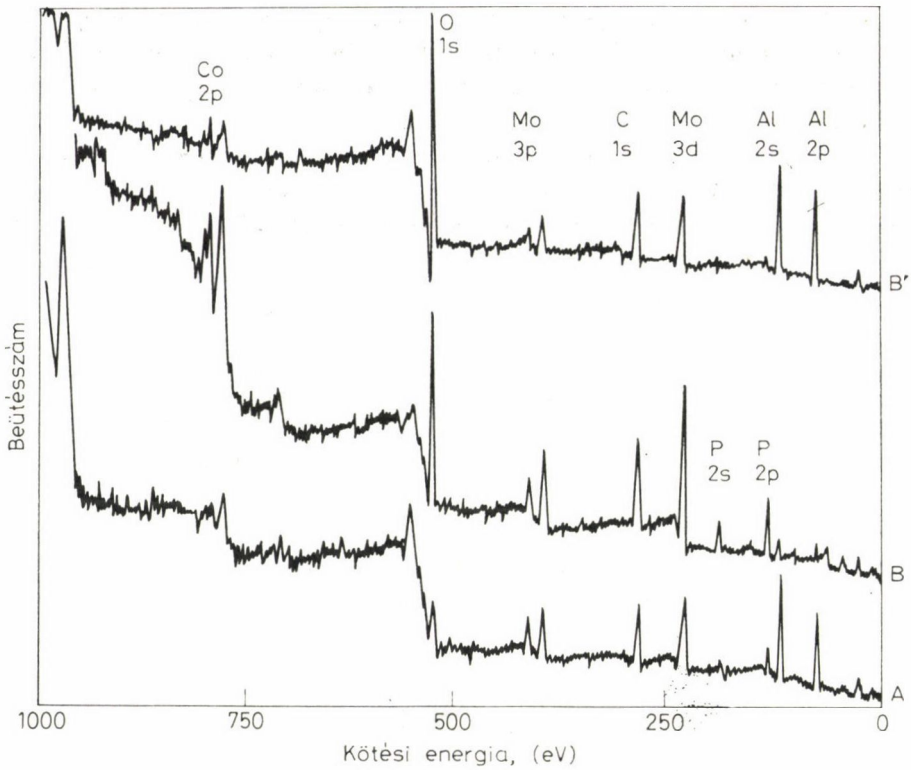


4. ábra. Az ESCA alapelvei

anyag belsejében véges közepes szabad úthosszal (MFP) rendelkeznek (lásd a 4. ábrán a közepes szabad úthossz és a fotoemittált elektron energiája közötti általánosított összefüggést szemléltető függvényt, szervetlen félvezetők és fémek esetében). Egy adott atomi szintről származó elektronok az ESCA-spektrumban egy jól felbontott csúcsot eredményeznek — ez megfelel a mintából energiaveszteség nélkül kilépő elektronoknak. A csúcsnak alacsonyabb E_k értékek felé eső leszálló ága pedig azoknak az elektronoknak felel meg, amelyek a szilárd anyagból való kilépés során energiát vesztettek inelasztikus ütközés révén. Ez okozza, hogy a mintavételi mélység ($\sim$ háromszoros MFP) a vizsgált anyagtól és a fotoelektronok kinetikus energiájától függően $\sim$10—100 Å között változik.*

A következőkben néhány példa kapcsán azt mutatjuk be, hogy a fenti elvek miképp érvényesülnek a gyakorlatban. Az 5. ábra két katalizátor, *A* és *B* ESCA-spektrumát mutatja. A golyó alakban készített katalizátorokat ugyanazzal a módszerrel állították elő, ennek ellenére bizonyos fizikai tulaj-

* A mintavételi mélység csökken sin ϑ szerint, ahol ϑ az elektronok kilépésének a szöge a felülethez viszonyítva.



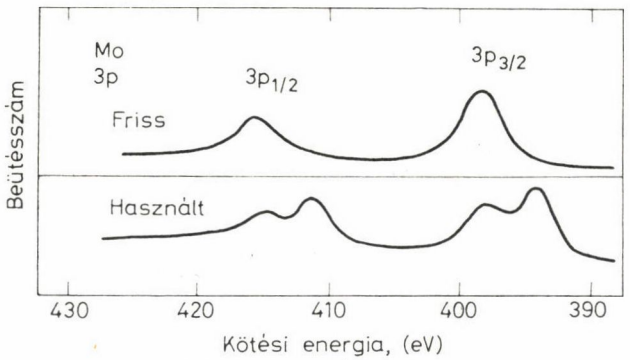
5. ábra. Katalizátorok ESCA spektruma [2]

donságaik és katalitikus aktivitásuk eltérő. *B'*, a megőrölt *B* katalizátor spektruma, megegyezik az őrölt *A* katalizátor spektrumával. Ez azt bizonyítja, hogy a gömböcskékben a különböző elemek koncentrációi azonosak. Az *A* és *B* gömböcske alakú katalizátorok spektrumai között mutatkozó eltérés különböző felületi összetételre utal. A különböző katalitikus aktivitások a *B* katalizátornál jelentkező, promotor koncentráció-gradiensekkel magyarázható. Ez a hatás az *A* katalizátornál nem található meg, mivel a felületi- és tömb-spektrumok azonosak.

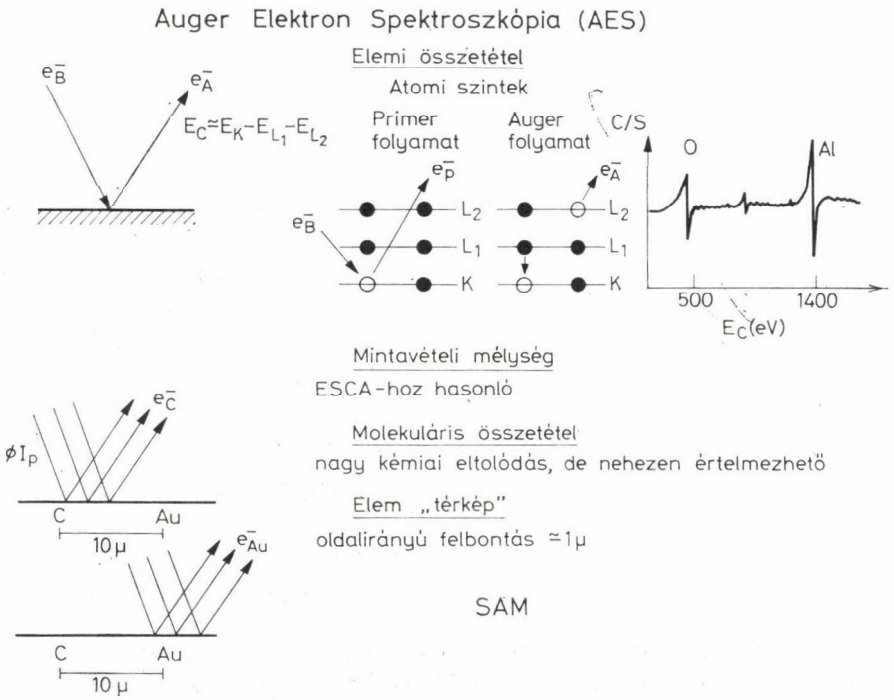
A 6. ábrán alumínium-oxid hordozóra felvitt MoO_3 katalizátor spektruma látható a Mo $3p\frac{3}{2}$ és $3p\frac{1}{2}$ elektronjainak megfelelő energiatartományban. A használt katalizátor spektrumában további két sáv jelenik meg. Ezek az MoS_2-ből származó Mo$3p\frac{3}{2}$ és Mo$3p\frac{1}{2}$ elektronokhoz rendelhetők. Ez az anyag nyilvánvalóan a katalizátor használata során jött létre, ugyanis a katalizátort kőolaj kénmentesítésére alkalmazták. További bizonyíték az is, hogy a kénnek megfelelő sávok is megjelennek a spektrumban.

Ez utóbbi példa bizonyítja, hogy az ESCA miképp használható fel egy anyag felületén, a használat során bekövetkező kémiai (sőt fizikai) változások követésére nemcsak a katalízis, hanem például a korrózió vagy a kenőanyagok területén is.

Az Auger-spektroszkópia esetében a mintát egy elektron-ágyúval bombázzuk (5—10 keV; a sugárnyaláb átmérője mikronos nagyságrendű), ennek hatására az anyagból Auger-elektronok lépnek ki (1. a 7. ábrát, ahol az AES



6. ábra. MoO_3 katalizátor Mo 3p sávjai. A használt katalizátor esetén két új sáv jelenik meg, amelyek a képződött MoS_2-höz rendelhetők [2]



7. ábra. Az Auger elektronspektroszkópia alapelvei

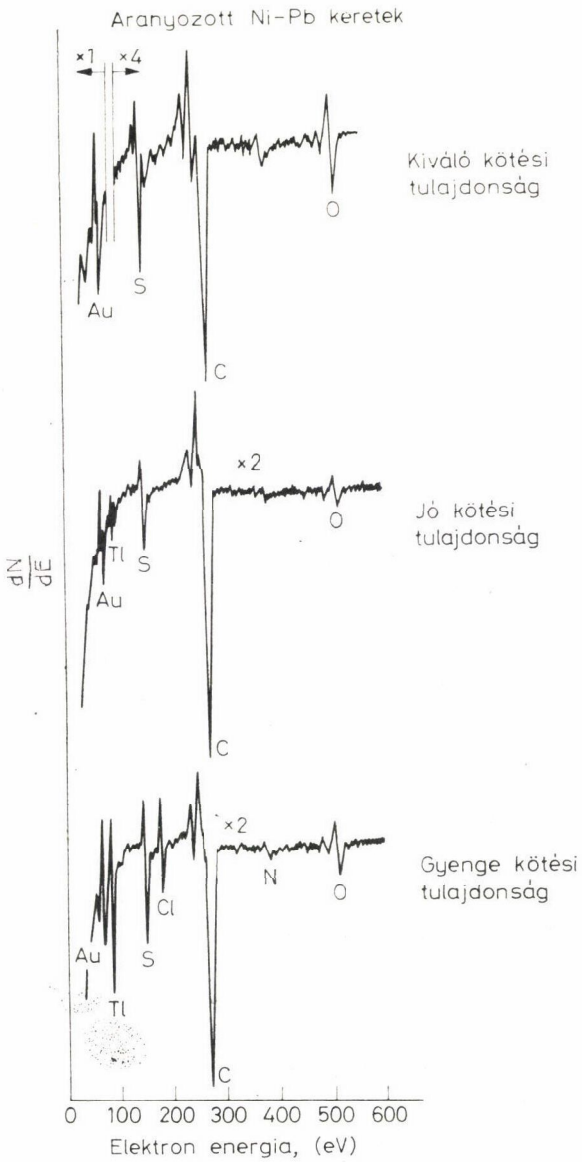
alapelveit ismertetjük). Az ilyen elektronképződési mechanizmus során első lépésben belső pozitív „lyukkal" rendelkező, ionizált atomi rendszerek jönnek létre. Az ilymódon ionizált atomok úgy vesztik el fölös energiájukat, hogy a pozitív „lyukba" egy elektron ugrik be valamely magasabb energiaszintről és ezzel egyidejűleg egy másik (Auger-elektron) hagyja el a rendszert. Az Auger-elektron E_k kinetikus energiája a folyamatban résztvevő energiaszintektől függ, a 7. ábrán látható egyenlet szerint. Minden egyes elem jellemző energiaszintekkel rendelkezik, tehát a folyamat során keletkező Auger-elektron E_k értéke a vizsgálati anyagot felépítő elemekre jellemző. Így az ESCA-hoz hasonlóan az Auger-elektronok segítségével elemanalízis is elvégezhető. Itt is meg kell jegyezni, hogy E_k pontos értéke függ attól a molekuláris környezettől, amelyben az Auger-elektront emittáló atom elhelyezkedik. Annak ellenére, hogy ezek a kémiai eltolódások jelentősek lehetnek, még nem sikerült kidolgozni olyan, egyszerű összefüggéssel kifejezhető, elméletet, amely alkalmas lenne valamilyen előzetes becslésre. A mintából kilépő elektronok közepes szabad úthosszával kapcsolatos problémák többé-kevésbé hasonlók az ESCA-nál tárgyalt problémákhoz, mivel a mintavételi mélység itt is 10—100 Å. Az AES lényegében tehát az ESCA-hoz hasonló információkat szolgáltat.

A 8. ábra az AES alkalmazását mutatja félvezető-technológia hiba-analízisében: arannyal bevont ólom-nikkel keretek mechanikai kötéserőssége jól követhető az AES spektrumban. Meg kell jegyezni, hogy az elektronokkal történő intenzív kölcsönhatás következtében a mérési adatok igen rövid idő alatt rendelkezésre állnak. Az ESCA-hoz viszonyítva mélységprofilok is könnyebben nyerhetők folyamatos spektrumfelvétel mellett (egy spektrumfelvétel néhány tized másodpercig tart). A 9. ábra az AES egy másik alkalmazását szemlélteti porlasztásos félvezető technológia hiba-analízisében. Az ábra két, kis és nagy ellenállású, elektromos érintkezés elemi mélységprofilját mutatja. Az analízis arra enged következtetni, hogy a hibás kontaktus megnövekedett ellenállását a szilícium felületén már a párologtatást megelőzően jelenlevő oxidréteg okozta.

Az AES egy másik eltérő tulajdonsága az ESCA-hoz viszonyítva abban áll, hogy a jól kollimált elektron-nyaláb segítségével a felület részletesen „letapogatható", és így kétdimenziós kémiai „térképhez" juthatunk. A 10. ábra ezt szemlélteti. A világos részek az ábrán jelzett elemek magas koncentrációjú felületeinek tulajdoníthatók.

Az AES-nek az ESCA-val szemben mutatkozó előnyeit ellensúlyozzák a kémiai eltolódások értelmezésében mutatkozó nehézségek, valamint az a tény, hogy a mérés során a felület károsodik, és ezért a módszer szerves anyagok (pl. polimerek) esetén nem alkalmazható. Szerencsére az ipari és kutatási gyakorlatban megtalálhatók azok a berendezések, amelyekkel mindkét mérés rutinszerűen elvégezhető. A PIXE (Proton Induced X-Rays Emission) proton-bombázáson alapuló módszer, a porotonok energiája MeV nagyságrendű (lásd

11. ábra). A kölcsönhatás első lépéseként a felület atomjai ionizálódnak és ezt követően röntgensugár kibocsátása közben dezaktiválódnak. A kibocsátott sugárzást energia szerint analizálva a PIXE spektrumhoz jutunk, amelyben minden egyes csúcs egy adott elemnek felel meg. A bombázó protonok jelentős energiáját figyelembe véve, a behatolási mélység lényegesen nagyobb mint az

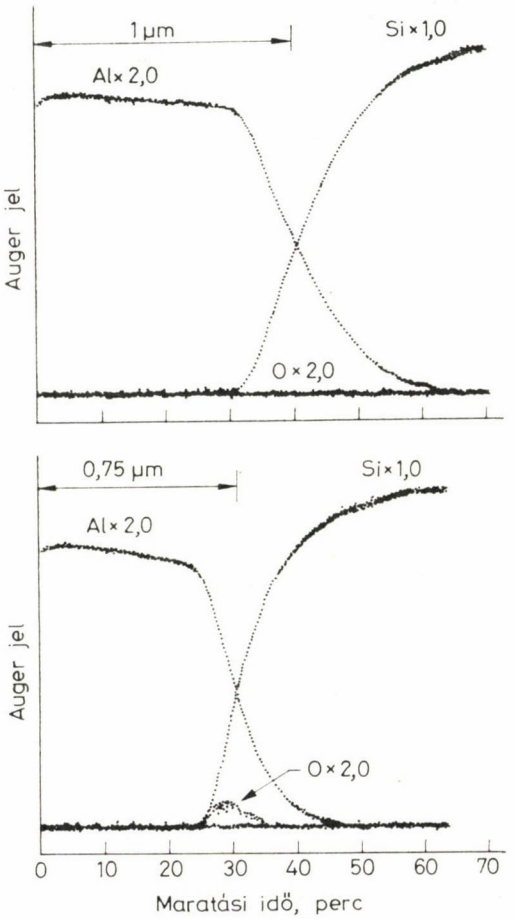


8. ábra. Összefüggés a tallium Auger jelének intenzitása és aranyozott ólomkeretek kötési tulajdonságai között [1]

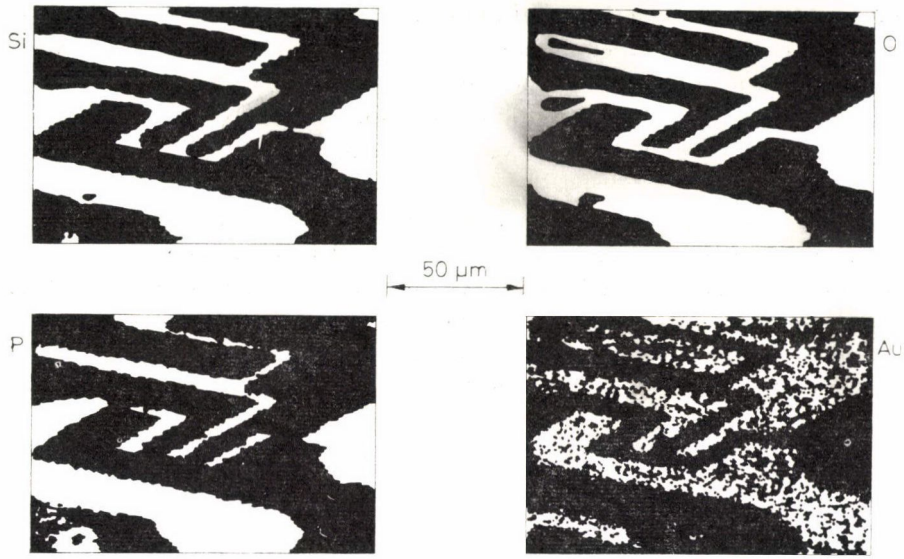
ESCA és AES esetén és eléri a mikronos nagyságrendet. Ebben az értelemben a PIXE-t közel-felületi technikának („near surface technique") nevezhetjük. A PIXE-sávok jelentős kiszélesedése miatt ($\sim$200 eV) ez a módszer semmiféle információt nem szolgáltat a minta molekuláris összetételére vonatkozóan, mivel a kémiai eltolódások egy vagy két nagyságrenddel kisebbek a sávszélességnél.

Ezzel szemben a módszer igen érzékeny, 10^{-6} g mintából ppm szintű meghatározás lehetséges. A 12. és 13. ábra két PIXE spektrumot szemléltet. Az előbbi, „millipore" szűrőn összegyűjtött, légköri szilárd részecskékre, az utóbbi pedig egy ipari katalizátorra vonatkozó analízis eredményét mutatja.

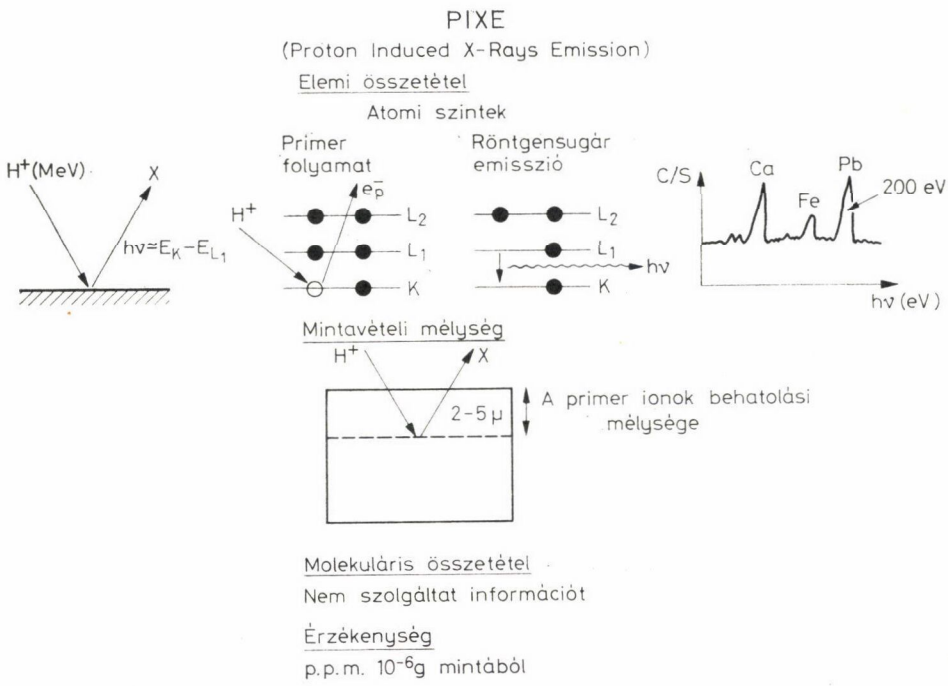
Egy másik technika, amelyet kiterjedten alkalmaznak a felületek kémiai összetételének meghatározására, a SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry).



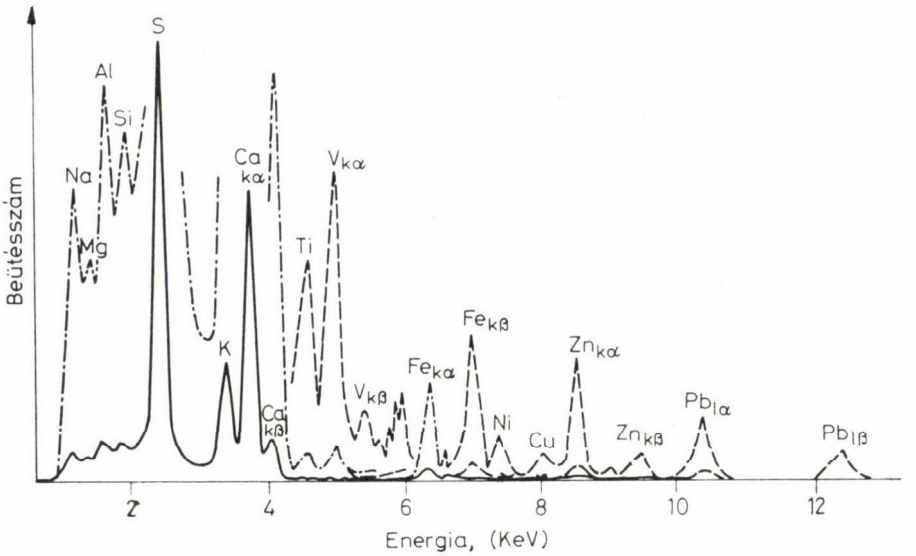
9. ábra. Al—Si kontaktusok mélységprofilja; kis ellenállású kontaktus (fent) és nagy ellenállású kontaktus lent [1]



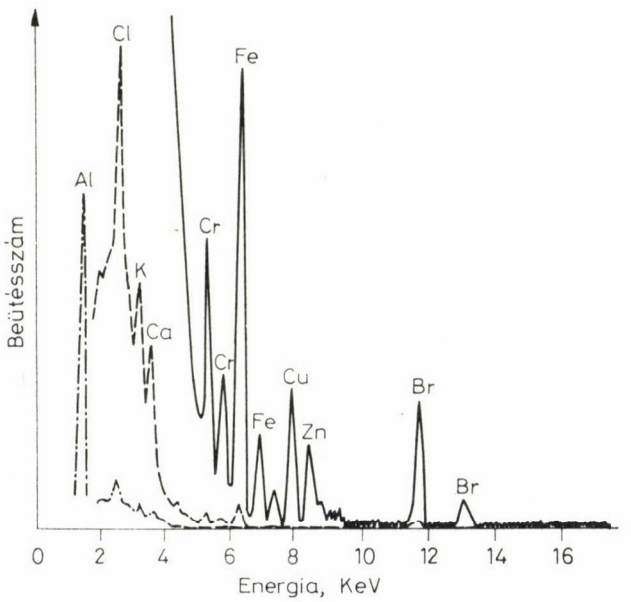
10. ábra. **Si, O, P és Au Auger képe integrált áramköri elemen [1]**



11. ábra. **A PIXE alapelvei**



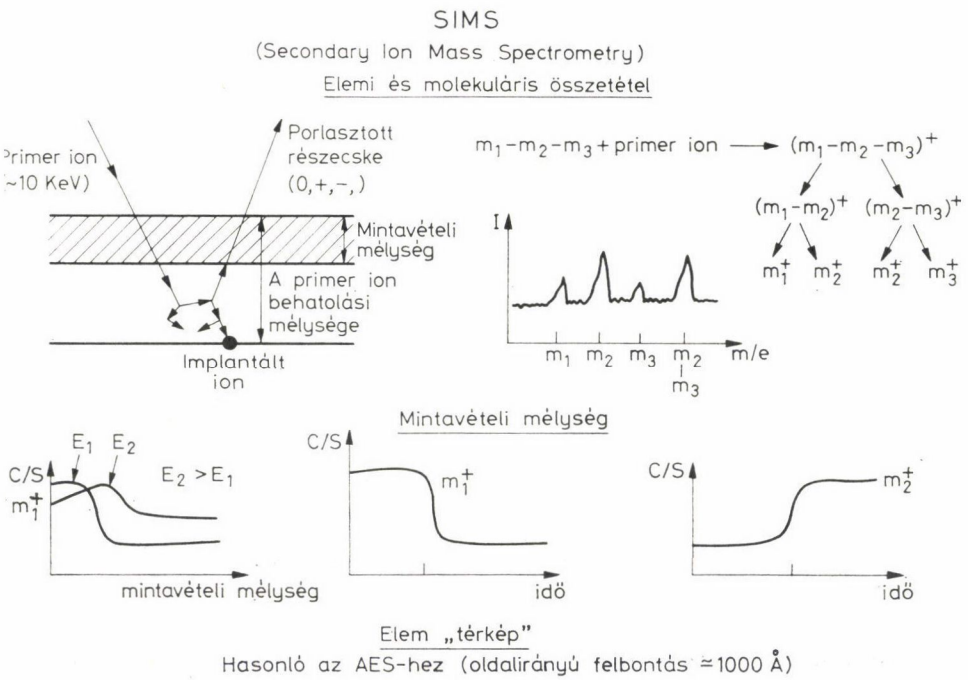
12. ábra. „Millipore" szűrő röntgensugár analízise szilárd légköri szennyezőkre vonatkozóan (protonenergia = 2 MeV), —.—.—.— ×10; ------- ×100 [3]



13. ábra. Ipari katalizátor röntgenspektruma (protonenergia = 2 MeV), ------- ×10, —— ×200 [3]

A 14. ábra a módszer alapelveit ismerteti. A felületbe hatoló primer ionnyaláb átmérője kb. 2 mikron (vagy kisebb), energiája keV nagyságrendű. A behatoló ionok az anyag különböző atomjaival ütközve fokozatosan energiát veszítenek és a felszíntől mért különböző „mélységekben" megállnak (implantált ionok). A behatolási mélység függ az ionenergiától, a bombázó részecskék és vizsgált anyag kémiai természetétől, valamint az ionok beesési szögétől. A primer ionok által szállított energia két részecskére kiterjedő, elasztikus és inelasztikus ütközések sorozata révén az anyagban szétoszlik. Ekkor a felszínben vagy ahhoz közel elhelyezkedő atomok, a megfelelő energiával és iránnyal rendelkezvén, az anyagból kilépnek és a porlasztás jelensége játszódik le, amelyről már említést tettünk a felületek tisztításával kapcsolatban. A felületet semleges atomok vagy ionok (pozitív vagy negatív) hagyják el. Az ionokat a rendszerhez csatlakozó tömegspektrométer segítségével analizálhatjuk tömeg/töltés alapján. Ezáltal a mintában levő atom- és molekulafajták meghatározhatók.

A porlasztott részecskék kilépési mélysége a felülettől függően néhányszor tíz Å-ig terjedhet. Ez az érték lényegében azoktól a fent említett paraméterektől függ, amelyek az ion—szilárd anyag kölcsönhatás folyamatát befolyásolják (lásd a 14. ábrán a bombázó ion—nyaláb energiafüggését). Ez a módszer, az egyéb ilyen technikákkal szemben mutatott előnyei révén, igen elter-



14. ábra. **A SIMS alapelvei**

jedt a kutatási gyakorlatban. Ezek a megkülönböztető tulajdonságok a következők: nagy érzékenység az elemek legnagyobb részénél ($\leq 10^{-4}$ monoréteg; legkedvezőbb esetben ppb szint a tömbre vonatkozóan), izotóp- és hidrogénanalitikai lehetőség (ebből a szempontból többé-kevésbé egyedülálló). A SIMS, amint azt az előzőkben tárgyalt technikák esetén is láttuk, ezenkívül még alkalmas nyomelemek mélységi koncentráció-profiljának nagy felbontású meghatározására. Viszonylag alacsony energiájú ionokat alkalmazva ($\sim$1 keV) pedig a felszíni rétegekről nyerhetünk információt néhányszor 10 Å mélységben.

Végül ion-mikronyaláb használatával (átmérő $<$2 mikron) a SIMS, az AES-hez és a PIXE-hez hasonlóan magáról a felületről szolgáltat ismereteket mikronos nagyságrendű oldalirányú felbontással. A 15. és 16. ábrán két SIMS alkalmazás látható. A 15. ábra molibdén felületen adszorbeált, kétféle alkohol másodlagos negatív ionjainak a spektrumát mutatja. A megfelelő savvá történő felületi oxidáció csak a primer alkohol esetében lehetséges. A következő ábrán az ^{18}O mélységprofilja látható anódosan kezelt Ta vegyületből keletkező Ta_2O_5 esetén. Az anódos kezelés három lépésben történt; a középső fázisban ^{18}O-ban dúsított elektrolitot használtak. A folyamatot a $Ta^{18}O^+$ másodlagos ion folyamatos figyelésével követték.

A SIMS hátránya az előzőkben ismertetett technikákhoz viszonyítva abban áll, hogy a mérés során a minta károsodik az elkerülhetetlenül fellépő porlasztás miatt.

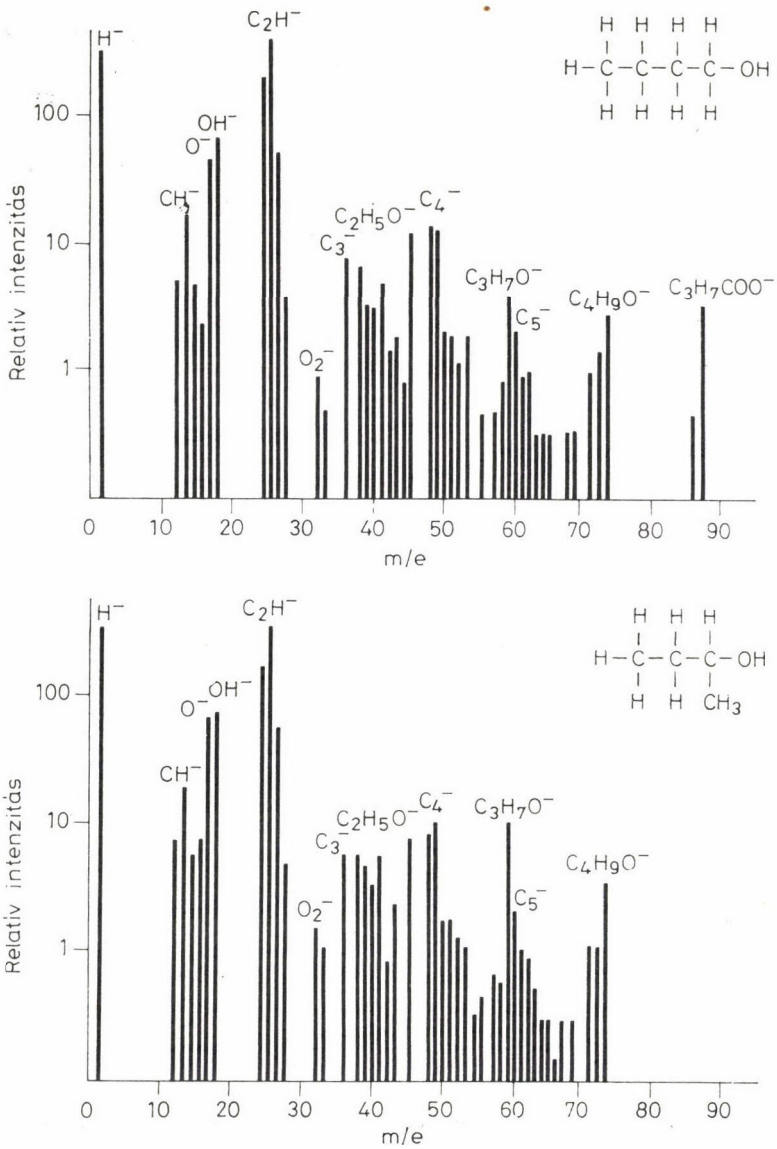
Az ion-nyaláb és szilárd anyag kölcsönhatása — azon túlmenően, hogy ion implantációt, porlasztást, röntgensugár emissziót és másodlagos ionok kilépését eredményezi — a bombázó ion visszafelé irányúló szóródásában („backscattering") is megnyilvánulhat. A „backscattering" jelenségét a klaszszikus mechanika törvényei szabályozzák, és első közelítésben két részecske — az ion és a kristályrács egy atomja — közötti ütközéssel írható le. Figyelembe véve, hogy az ütközés folyamán a kinetikus energia és az impulzus nem változik, 90°-os szóródási szög esetén az alábbi egyenlőség áll fenn:

$$E_1/E_0 = M_2 - M_1/M_2 + M_1$$

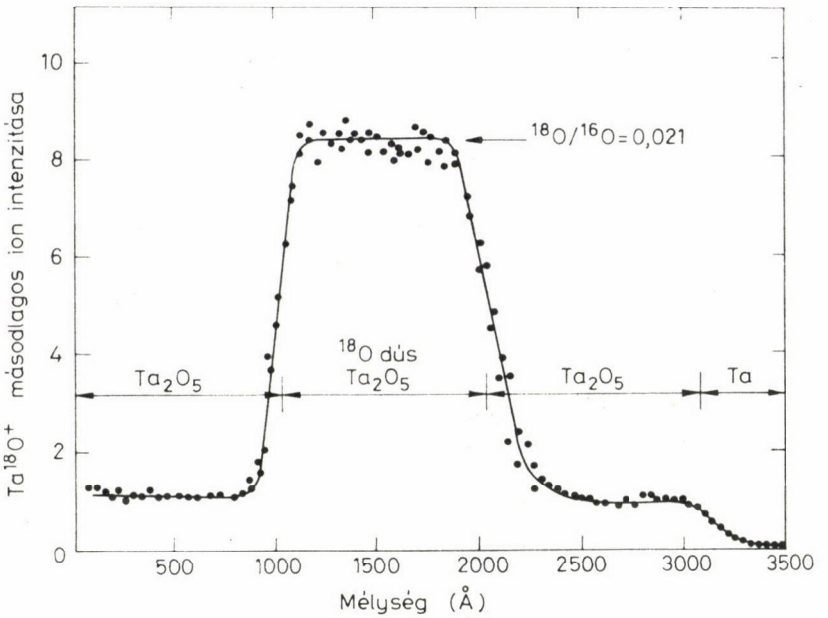
ahol E_0 az ion kezdeti energiája, M_1 a bombázó ion, M_2 az ütközésben részt vevő atom tömege és E_1 az ionenergia az ütközés után. Megmérve tehát egy adott ion (például He^+ vagy Ar^+) visszaszóródó hányadát az energia (vagy pedig E_1/E_0) függvényében, a szóródást okozó atom tömegére és ezáltal kémiai természetére következtethetünk.

A bombázó részecske energiája szerint (keV nagyságrend — ISS; MeV nagyságrend — RBS) a kapott spektrumok a 17. ábrán jelzett alakot mutatják. Az alacsony energiánál felvett spektrumok (keV) monoréteg nagyságrendű (néhány Å) mélységből származó szóródást képviselnek. Az energiában gazda-

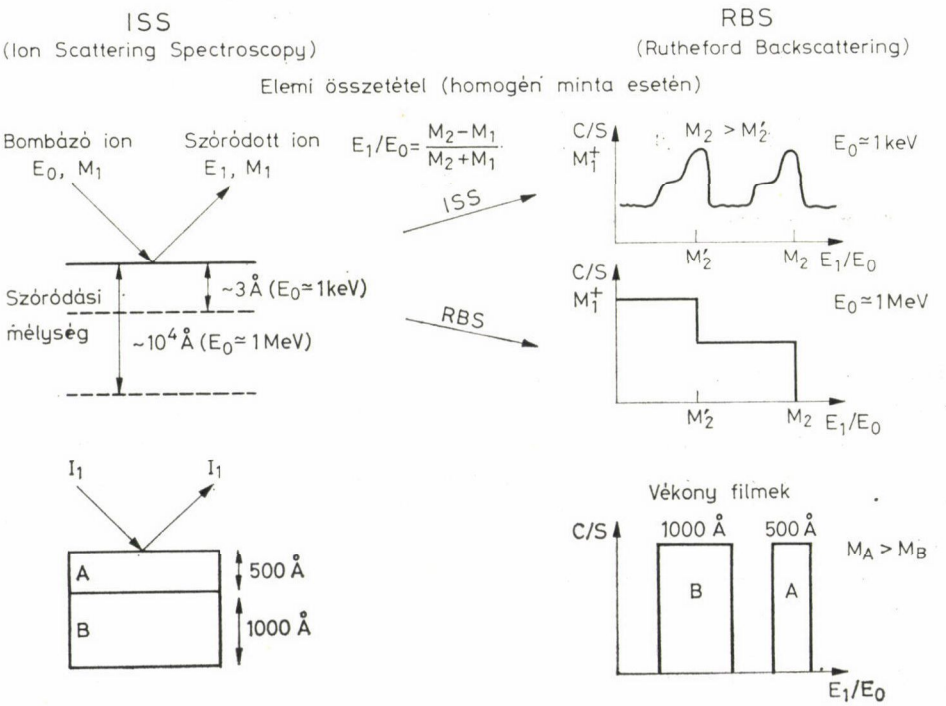
gabb ionoknak többnyire sikerül a szilárd anyag belsejébe hatolni, és ilyen körülmények között a visszaszóródás a következő tényezőknek tudható be: *a)* a felületi atomokon történő szóródás. Az ionok ekkor a fenti egyenlet által meghatározott maximális energiával rendelkeznek; *b)* a szilárd anyag belsejébe hatoló ionok szóródása. Ez utóbbiak a behatolási mélységtől függően különböző mértékben veszítenek energiát és a spektrumban, a felületi szóró-



15. ábra. Adszorbeált molekulák szekunder-ion spektruma: 1-és 2-butanol molibdén felületen [4]

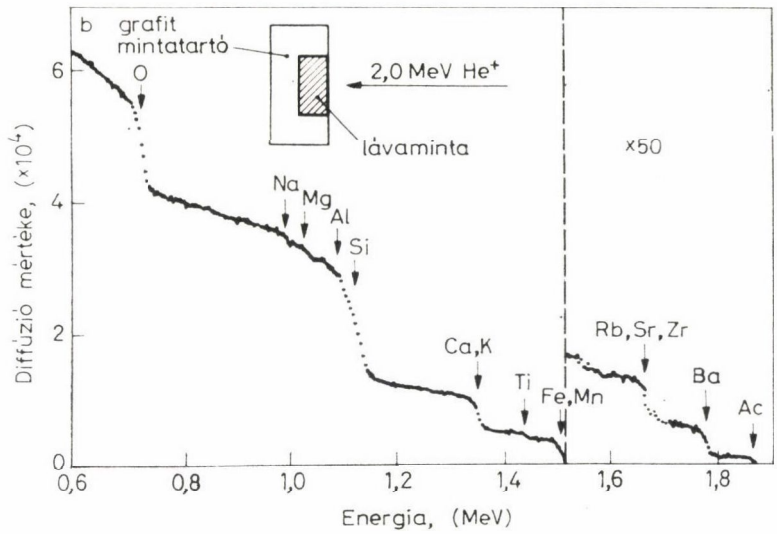


16. ábra. **^{18}O mélységi koncentrációs profilja, a felületen ^{18}O-ban dúsított réteget tartalmazó Ta_2O_5 mintában [1]**



17. ábra. **Az RB és ISS alapelvei**

dásnak megfelelő csúcshoz képest, alacsonyabb E_1/E_0 értékeknél sávszélesedést okoznak, amely a bombázó ion-nyaláb energiájának csökkenésével összehúzódik. Az RBS spektrum, mélységben homogén összetételű minták esetén, mint lépcsősor jelenik meg, ahol egy-egy fok egy-egy elemnek felel meg (lásd például a 18. ábrát). Meg kell jegyezni, hogy a fenti egyenletben szereplő E_0 a szórási centrum által „érzékelt" energia, amely — a felszíni ütközési energiához viszonyítva — arányos mértékben csökken az anyagnak, a meghatározott bombázó részecskére vonatkozó, fékező hatásával és függ továbbá a szórási centrum mélységétől. Hasonlóképp E_1 értéke is függ ezektől a paraméterektől.



18. ábra. Az Etnáról származó láva-minta analízise 2 MeV energiájú He^+ ionokkal [5]

Ha tehát ismerjük az anyag fékező hatását, akkor ki lehet számítani azt a felülettől mért távolságot, amelyben a szóródás lejátszódik. Ez képezi az alapját az RBS révén történő mélységprofil meghatározásnak. Az eddig ismertetett technikákhoz képest az RBS azzal az előnnyel rendelkezik, hogy a minta károsodása nélkül szolgáltat mélységprofilokat néhány ezer Å vastagságú rétegről 100 Å nagyságrendű felbontással.

Az ISS másrészről néhány Å vastagságú, valóban felületi rétegek elemanalízisére képes. Ez nagy segítség az elméleti kutatások számára, amikor valódi, nem nagy-vákuumban preparált, felületekkel kapcsolatos gyakorlati probléma merül fel. Magától értetődik, hogy ez a körülmény be is határolja az ISS alkalmazási területét.

Összefoglalás

Különböző felületvizsgáló módszerek, mint ESCA, Auger elektronspektroszkópia, másodlagos ion tömegspektrometria (SIMS), proton indukált röntgensugár emisszió, ionszórási és Rutheford visszaszórási spektroszkópia, alapelvei, műszerezése és alkalmazási területei kerülnek tárgyalásra. Az ESCA és az egyéb módszerek közötti különbség részletes vizsgálata külön hangsúlyt kap.

Summary

Basic principles, instrumentation and examples of application are given for different surface techniques, like ESCA, Auger Electron Spectroscopy, Secondary Ion Mass Spectrometry, Proton Induced X-Rays Emission, Ion Scattering Spectroscopy and Rutheford Backscattering The difference between ESCA and other surface techniques is discussed in detail.

IRODALOM

Az ábraanyag összeállításánál felhasznált irodalom

1. „Methods and phenomena: Their applications in science and technology" Vol. 1., A. W. Czanderna Ed., Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1975., valamint az ott idézett közlemények.
2. S. Pignataro, a „Techniche di indagine nel campo dei materiali" c. kiadványban, P. Mazzoldi Ed., Instituto di Fisica, Universita Padova, 1978., valamint az ott idézett közlemények.
3. P. Baeri, E. Rimini, O. Puglisi, S. Pignataro, „La Chim. e L'Ind." **60** (1978), 510.
4. „Chemistry and Physics of Solid Sufaces", R. Vanselow és S. Y. Tong, Eds., CRC Press, Cleveland, 1977.
5. P. Mazzoldi, E. Rimini, a „Techniche di indagine nel campo dei materiali" c. kiadványban, P. Mazzoldi Ed., Instituto di Fisica, Universita Padova, 1978., valamint az ott idézett közlemények.

Fordította: Szepes László

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 41—71

KOMPLEXKÉPZŐDÉS PROTONOS ÉS APROTONOS KÖZEGBEN*

STEN AHRLAND

(Inorganic Chemistry 1, Chemical Center, University of Lund S-222 39 Lund, Sweden)

Érkezett 1979. január 12-én

Szolvatáció és hidrogénkötés

A protonos oldószerek hidrogénkötéseket képeznek, míg az aprotonosak nem. A hidrogénkötés kialakítására hajlamos donoratomot tartalmazó oldószerekben így erős intermolekuláris kötések vannak. A kémiai részecskék szolvatációja tehát erős intermolekuláris hidrogénkötések felszabadulásával jár a protonos, míg enélkül megy végbe az aprotonos oldószerekben. Összemérhető donor-sajátságú oldószerek esetében így a szolvatációs hő (ΔH^0_{sz}) a legtöbb részecske, ionok és semleges molekulák esetében is, nagyobb az aprotonos mint a protonos esetben. Azok a részecskék, amelyek maguk is hidrogénkötésre hajlamosak, kivételt képeznek ezen általános szabály alól. Ezek szolvatációja exotermebb folyamat a protonos mint az aprotonos oldószerekben.

A különböző típusú ionok különböző oldószerekben kapott szolvatációs hőit az 1. táblázatban hasonlítjuk össze. A protonos oldószerek a víz, amely két, illetve a metanol, amely egy hidrogénkötésre hajlamos protont tartalmaz. Aprotonos oldószerek a propilénkarbonát (PC) és a DMSO. Közülük a DMSO donorerőssége lényegesen nagyobb mint a propilénkarbonáté. A DMSO-ban az oxigén és a kén is donoratom lehet. A legtöbb kationhoz — még a nagyon „soft" jellegű Ag^+ és Hg^{2+} ionokhoz is — a DMSO az oxigénen keresztül kapcsolódik [11—15]. Csupán néhány nagyon soft akceptorhoz — közülük egy sem szerepel a táblázatban — kapcsolódik a kén [11, 16].

Amint az várható, a legtöbb ion szolvatációja exotermebb az erősen koordinálódó aprotonos oldószerben, pl. a DMSO-ban, mint a protonos oldószerekben, pl. a vízben. Ez a megállapítás az 1. táblázatban feltüntetett átviteli hők ($\Delta H^0_{átv}$) értékéből is következik. A vízből DMSO-ba való ionátvitel majdnem minden esetben exoterm folyamat. A hidrogénkötésre hajlamos klorid azonban kivétel, s amint az várható, az ionátvitel erősen endoterm folyamat. A bromid átviteli hője is még endoterm, bár csak kevéssé, míg a jodid átvitele már az általános sémát követi, exoterm a folyamat. A fluorid ionra nézve nem áll rendelkezésre az átviteli hők értéke, mivel a fluorid csak nagyon kevéssé oldódik aprotonos oldószerekben. Ennek az az oka, hogy aprotonos

* A Kossuth Lajos Tudományegyetemen, 1978. november 16-án tartott előadás nyomán.

1. táblázat

Néhány reprezentatív kation és anion hidratációs entalpiája[a] (ΔH_h^0) *és a víz, valamint a különböző szolvatációs sajátságú oldószerek közötti átviteli entalpia változásai* ($\Delta H_{átv}^0$) *kJ mól*$^{-1}$ *egységben. Az egyes ionok ionsugara* (r_c) *Å egységben*[b]

			Metanol[c]	PC[d]	DMSO[d]
	r_c	$-\Delta H_h^o$	$\Delta H_{átv}^o$[e]		
H^+		1103		43,9	−25,5
Li^+	0,93	533	−18,9	3,1	−26,4
Na^+	1,17	417	−20,4	−10,2	−27,7
K^+	1,49	333	−20,0	−21,9	−34,9
Rb^+	1,64	307	−19,7	−24,6	−33,5
Cs^+	1,83	289	−15,9	−26,8	−30,0
Ag^+	1,12	483	−21,3	−16,7	−54,0
Zn^{2+}	0,75	2063			−60
Cd^{2+}	0,95	1830			−67
Hg^{2+}	1,02	1940			−76
Et_4N^+	2,7	127	5,9	0,7	− 2,8
Ph_4P^+	4,15	46		−13,4	− 9,3
Ph_4As^+	4,3	42	*3,3*	*−14,6*	*−11,9*
F^-	1,16	502			
Cl^-	1,64	366	7,9	26,4	18,8
Br^-	1,80	335	3,8	13,6	3,5
I^-	2,04	294	− 1,6	− 3,3	−12,8
CF_3COO^-			10	32,6	
ClO_4^-	2,3		− 4,6	−16,4	−19,2
BPh_4^-	4,05	47	*3,3*	*−14,6*	*−11,9*

[a] Az (1) hivatkozásban jelzett módon a $\Delta H_{h(H^+)}^o = 1103$ kJ mól^{-1} alapján számítva. Az alkáli és halogenid ionokra vonatkozó adat az [1], az Ag^+-re vonatkozó adat az [1] és [2], a Zn^{2+}, Cd^{2+} és Hg^{2+}-ra vonatkozó adat a [3] hivatkozásokon alapul. Az Et_4N^+, Ph_4P^+, Ph_4As^+ és BPh_4^--re vonatkozó adatokat a [4] hivatkozásban leírt módon számítottuk.

[b] Az alkáli és halogenid ionokra vonatkozó adat az [1], a Zn^{2+}, Cd^{2+} és Hg^{2+}-ra vonatkozó adat az [5] hivatkozásból való. A többi adatot a [4] hivatkozásban közölt módon számítottuk.

[c] A [6] hivatkozás alapján, kivéve az Ag^+ iont, amelynek adatát a [7] közleményből vettük és a CF_3COO^- iont amelynek adatait a [6] és [8]-ban közölt adatok kombinálásával számítottuk.

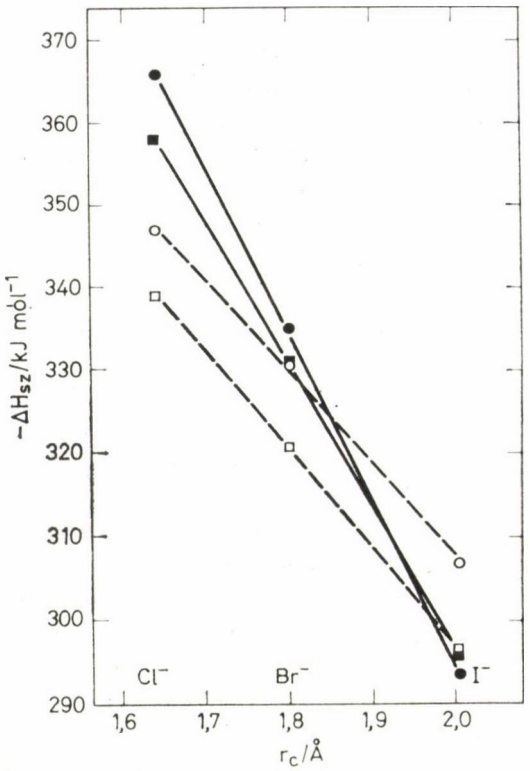
[d] A [9] közlemény alapján, kivéve a H^+ és Ag^+ ionokat, amelyeket a [7] és [10]-ből, illetve a Zn^{2+}, Cd^{2+} és Hg^{2+}-ra vonatkozó adatokat, amelyeket a [3] közleményből vettük.

[e] Az egyenlőnek feltételezett adatokat aláhúzással jelöltük.

oldószerekben a fluorid szolvatációs hője viszonylag kicsi, ugyanakkor nagy a fluoridok rácsenergiája. A fluoridok oldódása annak a következménye, hogy a protonos oldószerekkel való erős hidrogénkötések egy extra entalpia-hozzájárulást jelentenek a ΔH_{SZ}^0 szolvatációs entalpiához.

A kevéssé koordinálódó propilénkarbonát (PC) esetében az átviteli hő ($\Delta H_{átv}^0$) általában kevéssé exoterm, vagy endotermebb (1. táblázat). Az átviteli hő azonban a legtöbb kationra nézve exoterm marad, sőt a jodid átviteli

hője is exoterm. A klorid és az erős hidrogénkötésre hajlamos CF_3COO^- esetében azonban az átviteli hő erősen endoterm. A H^+ $\Delta H^0_{átv}$ értékének változása sokkal nagyobb mint az egyértékű alkálifém ionoké. Ennek nyilvánvaló oka, hogy a H^+ viszonylag kevéssé szolvatálódik PC-ban. Kevésbé kifejezett, de hasonló jellegű a változás az Ag^+ esetében is.



1. ábra. A halogenid ionok szolvatációs entalpiái az ionsugár függvényében vízben (●——) metanolban (■——), DMSO-ban (○·····) és propilénkarbonátban (□·····)

A metanolban a $\Delta H^0_{átv}$ hasonló menetet mutat mint az aprotonos oldószerek esetében, de a változás mértéke — amint az várható — kevésbé kifejezett. Ez világosan kitűnik a Cl^-, Br^-, I^- ionokra vonatkozó ΔH^0_{sz} értékekből, amelyeket az 1. ábrán hasonlítottunk össze. A hidrogénkötésre való hajlamuk nagy változása miatt a halogenidek szolvatációs hői vízben nagyon különbözőek. DMSO-ban, ahol hidrogénkötések nincsenek, a különbség sokkal kisebb, alig több mint a vízre vonatkozó értékek különbségének a fele. Amint az várható, a DMSO-hoz nagyon hasonlóak a különbségek a másik aprotonos oldószer, a PC esetében. A PC kisebb donorerőssége következtében

azonban valamennyi érték jóval kisebb mint a DMSO-ban. A metanol esetében — amint az várható — a különbségek átmenetet képeznek a vízre és az aprotonos oldószerekre vonatkozó különbségek között.

Szolvatáció és komplexképződés

A belső szféra típusú komplexek képződése az akceptor koordinációs helyeiről az oldószermolekulák kiszorítását jelenti. Minthogy nemcsak az akceptorok, hanem a ligandumok is szolvatált formában vannak, így a komplexképződés során a ligandumokat körülvevő oldószermolekulákat is ki kell szorítani. Nyilvánvaló, hogy a komplexek annál stabilisabbak, minél kisebb mértékű az akceptor(ok) és a ligandum(ok) szolvatációja, ill. fordítva. Ezek a hatások azonban — a képződő komplexek szolvatációjában egyidejűleg bekövetkező változások miatt — bizonyos mértékig kiegyenlítődhetnek. Az entalpiaváltozásokra a különböző dielektromos állandójú oldószerekben lejátszódó komplexképződés során felszabaduló elektrosztatikus munka is hatással van.

Amellett, hogy a komplexek stabilitására nagy hatással vannak a különböző entalpia tényezők, az entrópiaváltozásoknak is meghatározó szerepük lehet. Ezek közül nagyon fontos a deszolvatációs entrópia, amely az akceptor és a ligandum szolvátburkának megszűnésével jár. Amint azt a következőkben részletesen tárgyaljuk, a folyamatot kísérő entalpiaváltozás nagymértékben függ az oldószer szerkezetétől. Alacsony szimmetriájú ligandumok esetében a konfigurációs entrópiaváltozás is fontossá válhat. Ha a koordinálódó ligandumnak nagyon merev szerkezeti követelményeket kell kielégíteni, akkor ez az entrópiacsökkenés is nagyon nagy lehet. Ha a komplexképződés csupán a szolvátburokban kötött oldószermolekulák fokozatos kicserélődését jelenti, úgy a deszolvatációs entrópia lépésenként monoton csökken [17]. Ha azonban bizonyos lépésnél az akceptor konfigurációja megváltozik, akkor a szolvatációs viszonyok hirtelen változása miatt meglepő anomáliák fordulhatnak elő. Minthogy nagyon sok akceptor oktaéderes szolvátot képez, de a komplexeikre az alacsonyabb szimmetria jellemző, ez az anomália meglehetősen gyakori. Amint azt a következőkben részletesen tárgyaljuk, a termodinamikai adatok sokszor világosan megmutatják, hogy melyik lépésnél következik be a konfiguráció-változás.

A különböző oldatokban található komplexek szerkezetének röntgenszerkezet vizsgálatával ezeket a szerkezeti változásokat — kedvező körülmények között — közvetlenül is bizonyítani lehet. Vizsgálataink során néhány esetben lehetőség volt a röntgenszerkezet meghatározására. Az eredmények mindig egyértelműen alátámasztották a termodinamikai adatok alapján levonható következtetéseket.

A ligandumok relatív affinitása protonos és aprotonos oldószerekben

A halogenidionok esetében, ahol a szolvatációs hő jelentősen különbözik a protonos oldószerekben, a fémionokkal szembeni affinitásnak is ezzel összefüggésben kell változni. A jodo komplexekhez viszonyítva a kloro és kisebb mértékben a bromo komplexek stabilizálódnak, amint a rendszerek protonosból aprotonos közegbe kerülnek át. A következőkben ezen posztulátum érvényességét vizsgáljuk meg, összehasonlítva néhány megfelelően kiválasztott halogenid rendszer stabilitási állandóját vízben és DMSO-ban.

Vizes közegben a halogeno komplexek képződését igen kiterjedten tanulmányozták. A vizsgálatok fő eredményeként két egymással ellentétes affinitási sorrendet, nevezetesen az *a)* $F^- \gg Cl^- > Br^- > I^-$ és a *b)* $F^- \ll Cl^- < Br^- < I^-$ affinitási sort állapították meg. Az *a)* sorrend azon akceptorokra érvényes, amelyek elsősorban elektrosztatikus jellegű koordinatív kötésre hajlamosak, míg a *b)* sorrend a főként kovalens koordinatív kötés esetén érvényesül, azaz a „hard" illetve „soft" akceptorok esetén [18]. Ha a fenti posztulátum helyes, akkor az *a)* sorrendnek még kifejezettebben érvényesülni kell, amint a rendszereket vízből DMSO-ba visszük át, míg a *b)* sorrend kevésbé lesz határozott, sőt DMSO-ban a stabilitási viszonyok az *a)* sorrendre is átváltozhatnak.

Hangsúlyozni kell, hogy ez az érvelés csupán a stabilitási állandók relatív változására vonatkozik. Azt nehéz előre látni, hogy a komplexek DMSO-ban stabilisabbak, vagy kevésbé stabilisak lesznek-e, mint vízben. A legtöbb részecskére vonatkozó nagyobb szolvatációs hő a stabilitást csökkenteni igyekszik. A DMSO kisebb dielektromos állandója azonban ellentétes irányú változást okoz. A szolvatációs entrópia ugyancsak nagymértékben különbözhet két annyira eltérő szerkezetű oldószerben mint a víz és a DMSO. Nyilvánvaló, hogy a különböző hatások eredőjét csak a megfelelő kísérletek elvégzésével lehet meghatározni.

A stabilitási állandó meghatározása önmagában természetesen nem adhat teljes képet a különböző hatásokról. Lényegesen több információt nyerhetünk, ha a szabadentalpia-változást entalpia- és entrópia-tagokra bontjuk. Az utóbbi időben számos entalpiaadatot nyertek a vizes közegben képződő komplexekre, de az egyéb oldószerekre vonatkozó adatok nagyon hiányosak. A jelen munkában valamennyi DMSO-ban vizsgált komplexre a stabilitási állandó meghatározása mellett a reakcióhő mérését és az entrópiaváltozások számítását is elvégeztük.

A hidrogénkötésre nem hajlamos donoratomokat tartalmazó ligandumok komplexei esetében relatív affinitás-változás nem várható. Ezért, amint a rendszerek vízből DMSO-ba kerülnek át, a nitrogén csoport nehezebb elemei esetén mind a „soft", mind pedig a „hard" akceptorokra megállapított $P > As > Sb > Bi$ relatív stabilitás bizonyára DMSO-ban is megmarad.

A „soft" akceptorokra továbbá az is jellemző, hogy a ligandumok donoratomjainak azonos elrendeződése esetén vízben a nitrogén komplexképző hajlama sokkal kisebb, mint a foszforé. Figyelembe véve a nitrogén viszonylag kicsiny hidrogénkötés képző hajlamát, ez a sorrend feltehetően DMSO-ban is megmarad.

A vizsgált rendszerek kiválasztása

A jelen vizsgálatokra elsősorban a cink(II), kadmium(II) és a higany(II) halogeno és tiocianáto komplexeit választottuk. Ezekre a komplexekre vizes közegben a termodinamikai adatok már ismertek. A kétértékű d^{10} ionok azonban nagyon különböző affinitási sorrendet mutatnak. A cink(II) az *a)* csoportba tartozó akceptor, a kadmium(II) átmeneti jellegű, míg a higany(II) a *b)* csoportba tartozik. Így a DMSO-ba való átvitellel járó valamennyi változás ellenőrizhető. Lehetőség nyílik továbbá a vízben és DMSO-ban lejátszódó komplexképződés termodinamikai adatainak széles körű összehasonlítására is.

Vizes közegben a higany(II)-bromid és -jodid rendszer vizsgálata a semleges HgL_2 komplexek kicsiny oldhatósága miatt nehézségekbe ütközik. A Hg^{2+} ionhoz hasonlóan a HgL_2 komplexek DMSO-ban jobban szolvatálódnak, mint vízben. Ezért a HgL_2 komplexek nagyon jól oldódnak DMSO-ban, ami megkönnyíti a termodinamikai méréseket.

Valamennyi rendszer stabilitási állandója kényelmesen meghatározható a szabad fémionkoncentráció Zn vagy Cd-amalgám, illetve tiszta higanyelektróddal való potenciometriás mérése révén. Ez utóbbi esetben azonban a $Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg_l + Hg^{2+}$ diszproporcionálódási reakciót is figyelembe kell venni. Ez az egyensúly DMSO-ban és vízben is az alsó nyíl irányába van eltolódva, bár a diszproporcionálódási állandó DMSO-ban valamivel nagyobb (2. táblázat). Ennek valószínű oka a Hg^{2+} ionnak a Hg_2^{2+} ionhoz viszonyított nagyobb mértékű szolvatációja. A halogenokomplexek képződése a Hg^{2+} iont stabili-

2. táblázat

A $K_d(Hg) = [Hg^{2+}]/[Hg_2^{2+}]$ *és a* $K_d(Cu) = [Cu^{2+}]/[Cu^+]^2$ $(mól^{-1})$ *diszproporcionálódási állandók vízben és DMSO-ban 25 °C-on*

DMSO[a]			Víz[b]		
I[c]	0,15	1	0	0,15	1
$K_d(Hg) \times 10^3$	29	42	11,4	9,5	5,9
I[c]	0,1	1	0	5	
$K_d(Cu)$	1,5	4,4	9×10^5	9×10^5	

[a] (19) és (20) hivatkozások a Hg ill. Cu esetében.
[b] (21) és (22) hivatkozások a Hg ill. Cu esetében.
[c] Az ionerősséget DMSO-ban ammoniumperkloráttal, vízben nátriumperkloráttal állítottuk 1 mólra.

zálja a Hg_2^{2+} ionnal szemben. A higanyelektród így abban a tartományban használható, amelyben a Hg^{2+} ion koncentrációja elhanyagolható a halogenokomplexekéhez viszonyítva. Ebből a szempontból a helyzet nyilvánvalóan sokkal szerencsésebb DMSO-ban, mint vízben.

A Hg^{2+} koncentráció számításához szükség van DMSO-ban a Hg^{2+}/Hg_l elektród E^0_{02} standard potenciáljára, valamely kényelmesen kezelhető referencia-elektródra vonatkoztatva. A Hg_2^{2+} ion képződése miatt az E^0_{02} közvetlenül nem határozható meg, de a Hg^{2+}/Hg_2^{2+} és a Hg_2^{2+}/Hg_l elektródokra vonatkozó kísérletileg is mérhető E^0_{12} és E^0_{01} adatokból az $E^0_{02} = (E^0_{12} + E^0_{01})/2$ összefüggés alapján kiszámítható. Ezekből az adatokból az $\ln K_d = (E^0_{01} - E^0_{12})/RTF$ összefüggéssel lehetett kiszámolni a 2. táblázatban szereplő diszproporcionálódási állandókat. A K_d értékét a $Hg_2(ClO_4)_2 \cdot 3$ DMSO-t illetve $Hg(ClO_4)_2 \cdot$ $\cdot 4$ DMSO-t és folyékony higanyt tartalmazó, egyensúlyban levő rendszer analízisének adatai alapján is kiszámoltuk. Az eredmények tökéletesen megegyeztek egymással, bár az utóbbiak pontossága valamivel kisebb [19].

A d^{10} szerkezetű réz(I) halogenokomplexeit ugyancsak tanulmányoztuk. Az azonos periódusba tartozó, d^{10} szerkezetű cink(II) ionnal ellentétben a réz(I) „soft" jellegű. Vizes oldatban stabil halogenokomplexeket képez, amelyek jellegzetesen *b)* típusú viselkedést mutatnak [23]. Ezen rendszerek teljes vizsgálatára két ok miatt nem volt lehetőség. Egyrészt a $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu_s$ diszproporcionálódás vizes közegben gyakorlatilag teljesen a felső nyíl irányában játszódik le. Másrészt a semleges CuL komplexek nagyon kevéssé oldódnak vízben. DMSO-ban ezek a feltételek alapvetően különbözők. A diszproporcionálódás kevésbé kifejezett (L: 2. táblázat), minden bizonnyal a Cu^+ ionnak a Cu^{2+} ionhoz viszonyított nagyobb mértékű szolvatációja miatt. A réz(I) perklorát híg oldata DMSO-ban csupán jelentéktelen mértékben diszproporcionálódik. A semleges CuL komplexek DMSO-ban sokkal jobban szolvatálódnak, így jól oldódnak [20, 24]. A réz(I) komplexek tehát DMSO-ban kiterjedten tanulmányozhatók. Ezen rendszerek stabilitási állandóit potenciometriásan, rézamalgám elektród segítségével határoztuk meg.

A DMSO mint aprotonos oldószer újabb lehetőséget nyújt a P, As, Sb és Bi donoratomot tartalmazó ligandumok komplexeinek tanulmányozására. A vízmolekulákat összetartó erős hidrogénkötések hiánya miatt az egyszerű foszfinok, arzinok stb. vízben nem oldódnak. Az egyetlen lehetőség, amelyet eddig a donoratomok affinitásának összehasonlítására alkalmaztak, hogy szulfonálással [25] vagy alkoholos OH csoport bevitelével [20] vízoldhatóvá tették ezeket a ligandumokat. Még így sem érhető el nagymértékű oldhatóság, s az Sb és Bi esetében ez a módosítás nagyon nehéz, vagy lehetetlen. Az oldószermolekulákat összetartó specifikus erők hiánya miatt a DMSO kevésbé diszkriminálló tulajdonságú, mint a víz. Ezért a szubsztituálatlan foszfinok, arzinok, stibinek és bizmutinek valamint fémkomplexeik jelentős része DMSO-ban jól oldódik. A jelen vizsgálat céljára a trifenilszármazékokat választottuk,

mivel ezek kezelése a legegyszerűbb. A vizsgált akceptorok a réz(I), ezüst(I) és higany(II), valamennyi tipikusan „soft" jellegű fémion [27, 28]. A réz(I) és higany(II) komplexek stabilitását rézamalgám és higany elektród segítségével határoztuk meg, ugyanúgy, mint halogenokomplexeik esetében. Az ezüst(I) komplexeknél Ag_2O-ból hevítéssel készített porózus ezüstelektródot használtunk. Valamennyi vizsgált rendszer esetében a reakcióhőt kalorimetriásan mértük.

A kalorimetriás módszer elvileg lehetőséget nyújt az egyes komplexképződési lépcsők entalpiaváltozásának és stabilitási állandójának egyidejű meghatározására, feltéve, hogy a K_j értékek nem túl nagyok, a reakció nem teljes. A gyakorlatban az egyes lépcsők ΔH_j^0 értékének jelentősen különbözőnek kell lenni, hogy megfelelő pontossággal egyidejűleg meghatározhassuk a K_j és a ΔH_j^0 adatokat (29, 30). A jelen munkában a Cd^{2+} — Br^- rendszert vizsgáltuk ezzel a módszerrel azokban a közegekben, amelyek az amalgám elektródokat megtámadják.

A cink(II)-, kadmium(II)- és higany(II)-halogeno- és, tiocianáto komplexeinek termodinamikai és szerkezeti vizsgálata vízben és DMSO-ban

Cink(II) komplexek

Vizes közegben a cink(II) gyenge halogenokomplexeket képez (3. táblázat). A cink(II) ion *a)* csoportba való tartozása azonban nyilvánvaló. DMSO-ban valamennyi komplex sokkal stabilisabb, s amint az várható, a klorokomplexek stabilitásnövekedése sokkal nagyobb, mint a jodokomplexeké, a bromokomplexek stabilitásnövekedése pedig a kettő között van. Így DMSO-ban az *a)* sorrend sokkal kifejezettebb, mint vízben. A várakozásnak megfelelően a tiocianáto komplexek stabilitásnövekedése kb. a jodokomplexekével egyezik meg. Ezeket a változásokat a 2. ábrán a képződési görbék feltüntetésével illusztráljuk. A klorid és bromid ligandumok esetében az ábrák azt is mutatják, hogy az ML_3^- komplexek sokkal stabilisabbak az ML_4^{2-} komplexeknél. Ez utóbbiak valójában egyáltalán nem képződnek, annak ellenére, hogy az elérhető legnagyobb ligandumkoncentrációnál az ML_3^- komplexek gyakorlatilag teljesen kialakulnak.

A ΔH_1^0 és ΔS_1^0 adatok arra utalnak, hogy a komplexképződés nem egyszerűen az oldószer-molekulák lépcsőzetes kicserélődését jelenti. DMSO-ban a jodidra és tiocianátra, vízben pedig a kloridra és bromidra vonatkozó ΔS_2^0 és ΔH_2^0 értékek rendellenesen pozitívak, ami egy további deszolvatációs hozzájárulásra utal. A cink(II) vízben és DMSO-ban is valószínűleg hexaszolvátot képez [30]. Ugyanakkor valamennyi eddig vizsgált tri- és tetrahalogenokomplex szilárd fázisban diszkrét tetraéderes egységeket tartalmaz [33].

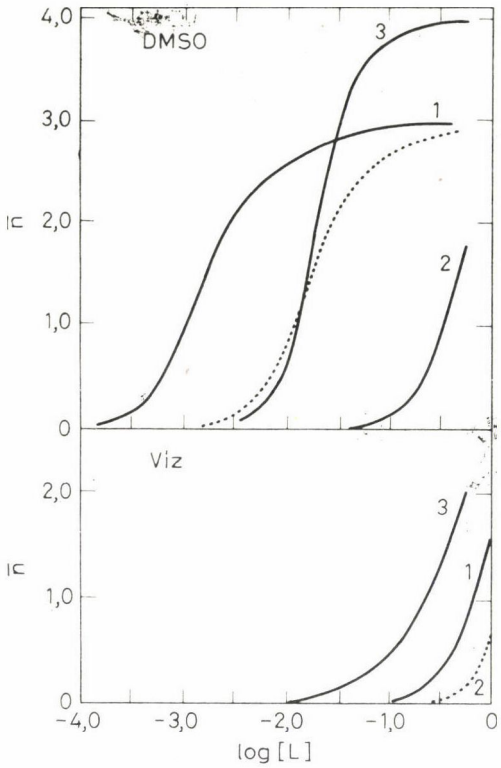
3. táblázat

A cink(II)-halogenid és -tiocianát komplexek lépcsőzetes képződési állandói (K_j; mól^{-1}) *és termodinamikai jellemzői* (ΔG_j^0, ΔH_j^0, K_j mól^{-1}; ΔS_j^0 J K^{-1}mól^{-1}) *DMSO-ban és vízben 25 °C-on*

	DMSO[a]				Víz[b]			
	NH_4ClO_4 1 M				$NaClO_4$ 3 M			1 M
	Cl^-	Br^-	I^-	SCN^-	Cl^-	Br^-	I^-	SCN^-
$\log K_1$	1,94	0,84	−0,70	1,38	−0,19	−0,57	−1,5	0,71
$\log K_2$	3,89	2,89	1,41	1,41	−0,40	−0,8		0,34
$\log K_3$	2,26	1,34	0,15	2,40	0,75	0,5		0,15
$\log K_4$				1,65				0,32
K_1/K_2	0,011	0,009	0,008	0,9	1,6	2		2,3
K_2/K_3	43	35	18	0,10	0,07	0,05		1,6
K_3/K_4				5,6				0,7
$-\Delta G_1^0$	11,1	4,8	−4,0	7,9	−1,1	−3,3		4,0
$-\Delta G_2^0$	22,2	16,5	8,0	8,1	−2,4	−4,7		1,9
$-\Delta G_3^0$	12,9	7,7	0,9	13,7	4,3	3		0,8
$-\Delta G_4^0$				9,4				1,9
$-\Delta H_1^0$	−22,3	−27,8	−19,0	− 5,5	− 5,5	− 1,5		5,8
$-\Delta H_2^0$	− 0,8	− 9,1	−29,4	−23,5	−38	−42		2
$-\Delta H_3^0$	10,2	4,2	−12,7	17,8	0	8		1
$-\Delta H_4^0$				10,7				8
ΔS_1^0	112	110	50	45	15	− 6		−6
ΔS_2^0	77	85	127	105	120	125		0
ΔS_3^0	9,1	12	45	−13	8	−17		0
ΔS_4^0				− 4				−20

[a] [30] hivatkozás.
[b] [31] hivatkozás a halogenidekre és [32] a tiocianátra.

A halogenid és tiocianát ionok koordinációja így feltehetően egy oktaéderről tetraéderre való szerkezetváltással jár. Ez a szerkezetváltás a ΔH_j^0 és ΔS_j^0 rendhagyóan nagy értékét okozza. Az említett rendszereknél ez a szerkezetváltás a második ligandum koordinációjakor következik be. DMSO-ban a klorid és bromidra vonatkozó ΔH_1^0 és ΔS_1^0 is kivételesen nagy. Ezért valószínű, hogy a szerkezetváltás már az első ligandum koordinációjakor bekövetkezik. DMSO-ban az entalpia- és entrópiaváltozások együttes hatásaként az első komplex képződését a továbbiak valamennyi halogenid rendszernél visszaszorítják, ami a K_1/K_2 arány nagyon kicsi értékében is jelentkezik. A rendszerek ezen általános jellemző sajátsága annak ellenére érvényesül, hogy a koordinációs szféra szerkezetváltása a klorid, bromid, illetve jodidnál külön-

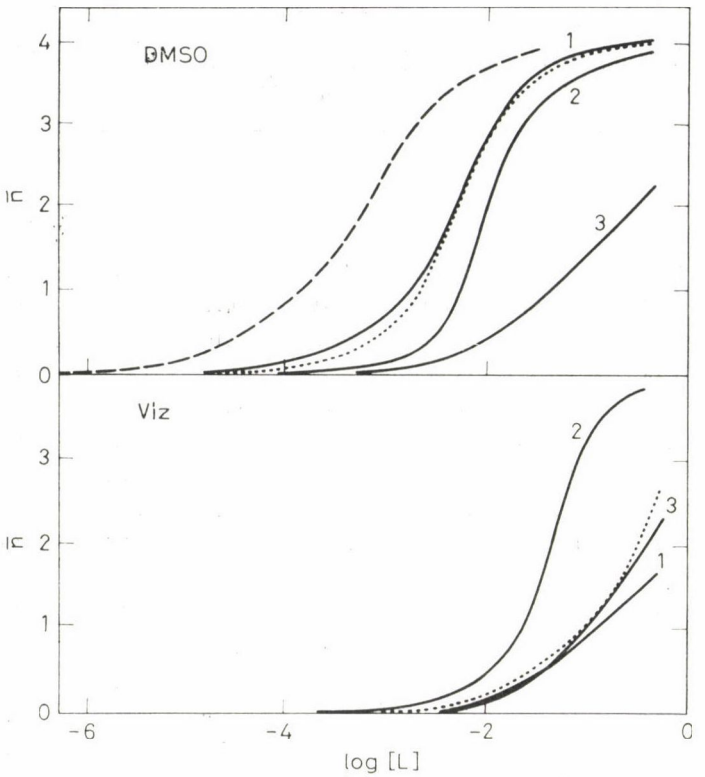


2. ábra. A cink(II)-klorid (1——), -bromid (·····), -jodid (2——) és -tiocianát (3——) rendszerek képződési görbéi a III. táblázatban feltüntetett kísérleti körülmények között

böző lépcsőknél következik be. Ez világosan mutatja, hogy a komplexképződési folyamatok mélyebb megértéséhez a termodinamikai adatok ismerete feltétlenül szükséges.

Kadmium(II) komplexek

Vizes közegben a kadmium(II) halogenokomplexeinek stabilitása enyhén *b)* sorrendet mutat, s a cink(II) komplexeinél jóval stabilisabbak (4. táblázat). A DMSO-ba való átvitel ezeknél a rendszereknél is azt eredményezi, hogy a könnyebb halogenidek stabilitása jobban nő, ami azzal jár, hogy a vizes közegben *a)* sorrend *b)* sorrendre változik. A tiocianát ebben az esetben is a jodidhoz hasonlóan viselkedik. Ezeket a változásokat ugyancsak a képződési görbék segítségével mutatjuk be a 3. ábrán. A koordinációs szféra szerkezetének megváltozását a kadmium(II) ionnál is az egyes lépcsőkre vonatkozó ΔH_j^0 és ΔS_j^0 adatok mutatják. DMSO-ban a ΔS_2^0 és ΔH_2^0, vízben pedig a ΔH_3^0



3. ábra. A kadmium(II)-klorid (1——), bromid (·····), jodid (2——) és tiocianát (3——) rendszerek képződési görbéi DMSO-ban (1 M NH_4ClO_4) és vízben (1 M $NaClO_4$). A klorid rendszerek képződési görbéit DMSO-ban 0,1 M NH_4ClO_4 mellett is feltüntettük (-·-·-·)

és ΔS_3^0 értéke rendellenesen pozitív. Vízben ugyan kisebb mértékű a növekedés (s a jodidra vonatkozó ΔH_3^0 értékében nem is jelentkezik), de kétségtelen, hogy a deszolvatációs járulék vízben a harmadik, DMSO-ban pedig a második lépcsőben jelentkezik. A kadmium(II) komplexképző ligandum távollétében mindkét oldószerben oktaéderes szolvátot képez, amint azt az oldatok röntgen szerkezetvizsgálata igazolta [15, 36, 73]. A telített komplex mindkét oldószerben CdL_4^{2-} [29, 34]. A CdI_4^{2-} röntgenszerkezet vizsgálata mindkét oldószerben a tetraéderes szerkezetet igazolta [37, 38], s nem kétséges, hogy a $CdCl_4^{2-}$ és $CdBr_4^{2-}$ komplexeket is ugyanez a szerkezet jellemzi. Így a halogenid ionok koordinálódása során az oktaéderes szerkezet tetraéderessé alakul. A termodinamikai adatok világosan mutatják, hogy a szerkezetváltás DMSO-ban a második, vízben pedig a harmadik lépcsőben következik be. Ezeknél a rendszereknél a legtöbb közbülső komplex instabilis a szomszédos komplexekkel szemben, amint azt a 4. táblázatban szereplő K_j/K_{j+1} adatok is mutatják. A

4. táblázat

A kadmium(II)-halogenid és -tiocianát komplexek képződési állandói (K_j, mól^{-1}) *és termodinamikai jellemzői* (ΔG_j^0, ΔH_j^0, kJ mól^{-1}; ΔS_j^0, J K^{-1}mól^{-1}) *DMSO-ban és vízben 25 °C-on*

	DMSO[a]				Víz[b]			
	NH_4ClO_4, 1 M				$NaClO_4$ 3 M			
	Cl^-	Br^-	I^-	SCN^-	Cl^-	Br^-	I^-	SCN^-
log K_1	3,23	2,92	2,18	1,81	1,59	1,76	2,08	1,39
log K_2	1,98	1,91	1,40	0,91	0,64	0,59	0,70	0,59
log K_3	2,57	2,75	2,93	0,20	0,18	0,98	2,14	0,60
log K_4	1,75	1,68	1,17			0,38	1,60	
K_1/K_2	18	10	6	7,9	8,8	15	24	6,3
K_2/K_3	0,26	0,14	0,03	5	2,9	0,41	0,04	1,0
K_3/K_4	7	12	58			4,0	3,4	
$-\Delta G_1^0$	18,4	16,7	12,5	10,3	9,0	10,0	11,9	8,0
$-\Delta G_2^0$	11,2	10,9	7,8	5,2	3,7	3,3	4,0	4,8
$-\Delta G_3^0$	14,7	15,7	16,8	1,2	1,0	5,6	12,2	1,3
$-\Delta G_4^0$	10,0	9,5	6,7			2,1	9,2	0,0
$-\Delta H_1^0$	6,3	3,9	−2,4	3,0	0,4	4,1	9,5	8,1
$-\Delta H_2^0$	−15	−17	−27	2,8	−0,1	2,4	0,8	7,2
$-\Delta H_3^0$	− 1	−2	5	− 4,2	−7,7	−7,2	3,1	6,6
$-\Delta H_4^0$	12,2	13	9,5			−1,3	15,9	4
ΔS_1^0	41	43	50	25	29	20	8	0
ΔS_2^0	88	94	117	8	13	3	10	−8
ΔS_3^0	53	59	40	18	29	43	31	−18
ΔS_4°	− 7	−12	−10			11	−23	−15

[a] [29] hivatkozás
[b] [34, 35] hivatkozások.

közbülső komplexek tehát csak kis mennyiségben képződnek az oldatokban, így a szerkezetük diffrakciós módszerrel nem vizsgálható. Ez a megállapítás különösen a CdL_2 komplexekre érvényes, amelyek képződése valamennyi halogenidnél visszaszorul (4. táblázat). Itt ismét egy bizonyos komplex, a CdL_2 képződésének visszaszorulása játszódik le annak ellenére, hogy a különböző rendszereknél a koordinációs szféra változása a különböző lépcsőknél következik be. Ez a jelenség ismét a termodinamikai adatok meghatározásának szükségességét igazolja. A CdI^+ vízben, a CdI_3^- pedig DMSO-ban viszonylag stabilis, ami a $K_1/K_2 = 24$ és a $K_3/K_4 = 53$ értékekből nyilvánvalóan következik. Így lehetőség nyílt a szerkezetük meghatározására [38, 39]. Szerkezetük közelítőleg oktaéderes, illetve tetraéderes, amint azt a termodinamikai adatok is sugallják.

Az eddig tárgyalt cink(II) és kadmium(II)-re vonatkozó, a DMSO-ban kapott termodinamikai adatok 1 mólos ammonium-perklorátos közegre vonatkoznak. Ezt a közeget eredetileg azért választottuk, mert ebben van lehetőség az amalgámok segítségével történő potenciometriás mérésre. Egyéb oldható sók, pl. a lítium-perklorát megtámadják az elektródokat. A többi só egyéb okokból nem felel meg, a $NaClO_4$ pl. a klorokomplexek vizsgálata során az NaCl kicsiny oldhatósága miatt nem használható háttérelektrolitként.

Minthogy DMSO-ban a közegváltozás szerepéről nagyon keveset tudunk, célszerűnek látszott néhány kiválasztott rendszert különböző háttérelektrolit jelenlétében is megvizsgálni, változtatva annak mennyiségét és minőségét is. A megelőzőekkel egyező potenciometriás és kalorimetriás módszert alkalmazva, a Cd(II)-halogenid rendszereknél 0.1 M ammoniumperklorátban nagymértékű változást tapasztaltunk. A kvalitatív változásokat az ammoniumiont tetraetilammoniumra (0,1 M), lítiumra (0,1 és 1 M) illetve nátriumra (1 M) cserélve tanulmányoztuk. Ezekben a közegekben csak a Cd^{2+} — bromid rendszert vizsgáltuk [41]. Ennél a rendszernél a stabilitási állandók és az entalpia adatok kalorimetriás módszerrel egyidejűleg mérhetők, így a zagresszív közegben való amalgám-elektródos mérést el lehetett kerülni. E rendszer mellett szól továbbá, hogy a NaBr elég jól oldódik DMSO-ban [40].

Méréseink eredményeit az 5. táblázat tartalmazza. A 4. táblázatban szereplő, a 0,1 és 1 M ammonium-perklorátos közegre vonatkozó adatok összehasonlítása az NH_4^+ koncentráció csökkenésével a K_j értékek növekedését mutatja. A növekedés a kloridnál a legnagyobb (3. ábra), kisebb a Br^- és egészen kicsi a I^- esetében. Ez utóbbi esetben a növekedés csak az első két lépésben jelentkezik, a további kettő kismértékű csökkenést mutat. Ennek a legvalószínűbb magyarázata, hogy az NH_4^+ és Cl^-, kisebb mértékben pedig az NH_4^+ és Br^- ionok ion-párt képeznek. Ez a jelenség így a Cd^{2+} és az NH_4^+ ionok közötti kompetícióval értelmezhető, s nagy ammónium koncentrációnál a Cd-komplexek képződése visszaszorul. A jodo komplexek stabilitása közötti különbség alig nagyobb, mint ami az ionerősség változásából következik. A ΔH_j^0 és ΔS_j^0 értékek összevetése azt mutatja, hogy a stabilitásváltozásért az entrópiaváltozás felelős. Ez is a várható, hiszen a szabad klorid deszolvatációja nagyobb entrópiaváltozással jár, mint amikor a klorid többé-kevésbé szorosan az ammoniumionhoz kapcsolódik.

Ezek az eredmények ismét a halogenidionok hidrogénkötés képzésére való hajlamának különbségét mutatják. Aprotikus oldószerben, mint pl. a DMSO, az NH_4^+ ion hidrogénkötéssel kapcsolódik a Cl^--hoz, kevésbé a Br^--hoz, és alig kapcsolódik a I^--hoz.

Ha a fenti értelmezés helyes, akkor a bromokomplexek stabilitásának még nagyobbnak kell lenni olyan közegben, ahol hidrogénkötésre nincs lehetőség. Ez a feltétel is teljesül, amint az a 0,1 M NH_4^+ és 0,1 M $Et_4N_4^+$ közegben kapott eredmények összehasonlításából kitűnik. A 0,1 M Li^+ koncent-

ráció esetén kapott adatok is általában nagyobbak, bár ennél az ionnál egyéb hatások is jelentkeznek, amint azt a következőkben tárgyalni fogjuk. 1 M Li^+ és 1 M Na^+ perklorátos közegben valamennyi Cd(II) — bromokomplex stabilisabb mint 1 M NH_4^+ jelenlétében. 0,1 M NH_4^+ jelenlétében a ΔS_3^0 értékek a ΔS_2^0-hoz viszonyítva nagyobbak mint 1 M NH_4^+ esetén (lásd 4—5. táblázatok). A koordinációs szféra változása tehát nem jelentkezik olyan élesen, a második lépésben. Ez érthető, hiszen az egyéb szolvatálandó kationok jelenlétében a deszolvatáció valamelyest késik. 0,1 M Et_4N^+ és 1 M Na^+ jelenlétében hasonló képet kapunk. Li^+ jelenlétében 0,1 és 1 M esetén is a koordinációs szféra változása határozottan a harmadik lépcsőben jelentkezik, amint azt a ΔH_3^0 és ΔS_3^0 a szomszédos lépcsőkre jellemzőknél pozitívabb értéke jelzi. Nyilvánvaló,

5. táblázat

A kadmium(II) komplexek lépcsőzetes képződési állandói (K_j, $mól^{-1}$) *és termodinamikai adatai* (ΔG_j^0, ΔH_j^0, kJ $mól^{-1}$; ΔS_j^0, J K^{-1} $mól^{-1}$) *25 °C-on DMSO-ban, különböző háttérelektrolitek jelenlétében* [41]

	NH_4ClO_4			Et_4NClO_4	$LiClO_4$		$NaClO_4$
I/M	0.1			0,1	0,1	1	1
	Cl^-	Br^-	I^-	Br^-	Br^-		Br^-
$\log K_1$	4,36	3,69	2,57	3,92	3,79	3,56	3,48
$\log K_2$	2,92	2,50	1,80	2,88	3,07	2,93	2,36
$\log K_3$	3,46	3,28	2,83	3,40	3,05	2,94	3,17
$\log K_4$	2,34	1,83	1,07	2,21	3,11	3,35	1,86
K_1/K_2	27	16	6	11	5,3	4,3	13
K_2/K_3	0,29	0,17	0,09	0,31	1,0	1,0	0,15
K_3/K_4	13	28	58	16	0,88	0,39	21
$-\Delta G_1^0$	24,9	21,0	14,7	22,4	21,6	20,3	19,9
$-\Delta G_2^0$	16,7	14,2	10,3	16,5	17,5	16,7	13,5
$-\Delta G_3^0$	19,7	18,7	16,2	19,4	17,4	16,8	18,1
$-\Delta G_4^0$	13,4	10,4	6,1	12,6	17,7	19,1	10,6
$-\Delta H_1^0$	4,9	0,9	— 5,2	0,0	— 0,3	0,3	2,8
$-\Delta H_2^0$	—12,5	—15,8	—21,5	—17,9	— 4,0	— 3,1	—13,6
$-\Delta H_1^0$	— 6,5	— 7,2	— 6,6	— 7,3	—27,5	—23,9	— 6,6
$-\Delta H_2^0$	15,5	11,4	4,8	9,5	10,9	10,5	13,4
ΔS_1^0	67	68	67	75	73	67	57
ΔS_2^0	98	101	106	115	72	66	91
ΔS_3^0	88	87	76	90	151	137	83
ΔS_4^0	— 7	— 3	4	10	23	29	— 9
$-\Delta G_{\beta 4}^0$	74,7	64,4	47,2	70,8	74,3	72,9	62,0
$-\Delta H_{\beta 4}^0$	1,5	—10,6	—28,5	—15,7	—20,8	—16,2	— 4,0
$\Delta S_{\beta 4}^0$	245	252	254	290	319	299	221

hogy ezeknél a komplexeknél a különböző szerkezetek energiakülönbsége eléggé kicsiny. Ezért nem csupán az egyik oldószerből a másikba való kerüléssel járó nagy változás, hanem az ionkörnyezet változása is elegendő lehet, hogy a szerkezeti egyensúlyt valamelyik irányba jelentősen eltolja.

Higany(II) komplexek

Vizes oldatban a higany(II) komplexek határozott *b)* sorrendet mutatnak (6. táblázat). A DMSO-ba való átvitel a klorokomplexek stabilitását a bromo-, de különösen a jodokomplexekhez viszonyítva jelentősen megnöveli. A *b)* sorrend azonban vizes közegben olyan határozott, hogy a DMSO-ban sem

6. táblázat

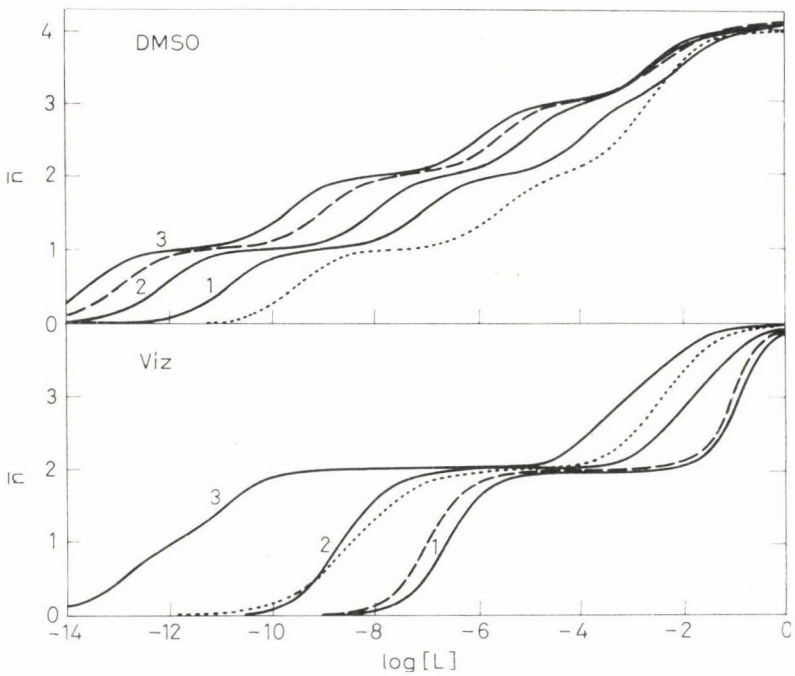
A higany(II) halogenid és tiocianát komplexek képződési állandói (K_j, $mól^{-1}$) *és termodinamikai adatai* (ΔG_j^0, ΔH_j^0, kJ $mól^{-1}$; ΔS_j^0, J $K^{-1}mól^{-1}$) *DMSO-ban és vízben 25 °C-on*

	DMSO[a]				Víz[b]			
		NH_4ClO_4 1 M			$NaClO_4$	0,5 M		1 M
	Cl^-	Br^-	I^-	SCN^-	Cl^-	Br^-	I^-	SCN^-
$\log K_1$	10,87	12,14	13,52	9,52	6,74	9,05	12,87	9,08
$\log K_2$	7,10	8,06	9,76	5,63	6,48	8,28	10,95	7,78
$\log K_3$	3,99	5,14	6,01	3,12	0,85	2,41	3,78	2,84
$\log K_4$	2,08	2,54	2,62	2,19	1,00	1,26	2,23	1,97
K_1/K_2	5930	12100	5810	7660	1,8	5,9	83	20
K_2/K_3	1270	830	5540	320	4×10^5	7×10^5	$1{,}5\times10^7$	9×10^4
K_3/K_4	82	400	2450	9	0,7	14	35	7
$-\Delta G_1^0$	62,0	69,3	77,2	54,3	38,5	51,7	73,5	51,8
$-\Delta G_2^0$	40,5	46,0	55,7	32,1	37,0	47,3	62,5	44,4
$-\Delta G_3^0$	22,8	29,3	34,3	17,8	5,4	13,8		16,2
$-\Delta G_4^0$	11,9	14,5	15,0	12,5	6,0	7,2		11,2
$-\Delta H_1^0$	20,4	24,8	33,3	28,1	24,7	42,2	75,3	49,7
$-\Delta H_2^0$	28,6	32,2	39,2	31,2	28,9	44,8	67,8	50,4
$-\Delta H_3^0$	19,5	27,3	27,6	9,9	9,2	12,6		20,4
$-\Delta H_4^0$	13,3	18,0	20,3	16,1	−0,4	17,2		21,0
ΔS_1^0	140	149	147	88	46	32	− 6	7
ΔS_2^0	40	46	55	3	27	8	−18	−20
ΔS_3^0	11	7	22	26	−13	4		−14
ΔS_4^0	−5	−12	−18	−12	21	−33		−33

[a] [42] hivatkozás.
[b] [43–45] hivatkozás a Cl^--ra, [43,46] a Br^--ra, [43, 47] a I^--ra és [32, 48] a SCN^--ra.

változik *a)* sorrenddé. A DMSO kiegyenlítő hatása azonban nagyon jelentős (6. táblázat). A tiocianát ion ez esetben is a jodidhoz hasonlóan viselkedik, ami azt jelenti, hogy a tiocianáto komplexeknek a kloro és különösen bromokomplexekhez viszonyított relatív stabilitása nagymértékben csökken. Ezt a változást a 4. ábrán szereplő képződési görbék is illusztrálják. DMSO-ban ezen görbék meglepő sajátsága a lépcsőzetesség. Minden komplex gyakorlatilag teljesen kialakul a következő megjelenése előtt. Ezeket a viszonyokat illusztrálja az 5. ábra, s ezek tűnnek ki a 6. táblázatban feltüntetett nagy K_j/K_{j+1} értékekből is. Vízben csupán a második komplex képződési tartománya jelentős, bár az elsőé sem jelentéktelen (4. ábra, 6. táblázat). A DMSO-ban és vízben tapasztalt ezen eltérések és hasonlóságok okai világosan feltárhatók a mindkét oldószerben rendelkezésre álló termodinamikai adatok és szerkezeti bizonyítékok alapján.

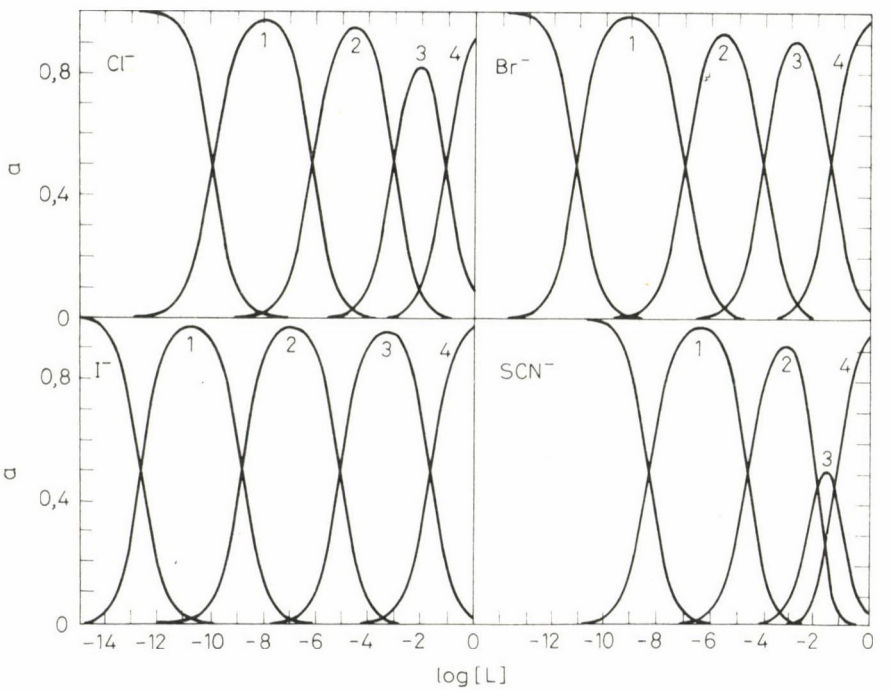
Vízben az első két komplex képződése kb. hasonló mértékben exoterm (lásd 6. táblázat). Ez nyilvánvalóan a szilárd és gázállapotban jól ismert diagonális szerkezetű semleges HgL_2 komplexek képződését mutatja [33]. Még a $HgCl_2$ oldhatósága sem elegendően nagy azonban ahhoz, hogy vizes oldatban röntgendiffrakciós módszerrel meg lehessen határozni a szerkezetét [49].



4. ábra. A higany(II)-klorid (1——), bromid (2——), jodid (3——) és tiocianát (.....), rendszerek képződési görbéi a VI. táblázatban feltüntetett körülmények között. A bromid rendszerekre a DMSO-ban 0,1 M NH_4ClO_4 mellett (-------) (42) és a klorid rendszerekre vízben 3 M $NaClO_4$ mellett kapott képződési görbéket (-------) (56) is feltüntettük

A harmadik komplex kialakulása a diagonális szerkezet megbontásával jár. Egymagvú $HgBr_3^-$ és HgI_3^- komplexek képződnek, amelyekben a halogenidek tetraéderesen helyezkednek el [50]. A $HgCl_3^-$ szerkezete is valószínűleg hasonló, de annál a koncentrációnál (>0,5 M) amelyet az oldatbani röntgenszerkezet vizsgálatához kell alkalmazni, 3 : 1 Cl^- — Hg^{2+} koncentrációarány mellett túlnyomóan többmagvú komplexek képződnek.

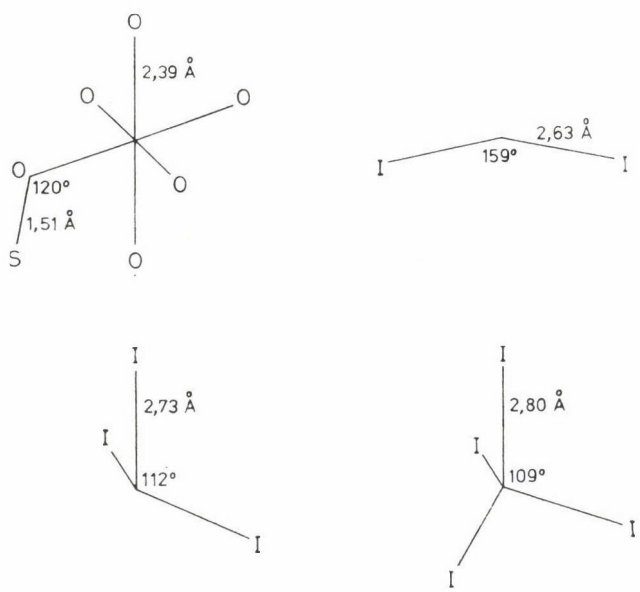
Valamennyi esetben a maximális koordinációs számú komplex tetraéderes szerkezetű [49, 50]. A komplexképződés utolsó két lépcsője sokkal kevésbé exoterm mint az első kettő, ami arra utal, hogy a tetraéderes Hg—L kötések jóval gyengébbek mint a diagonálisak. A ΔS_j^0 értékek (a ΔS_3^0 kivételével) a $Cl^- > Br^- > I^-$ sorrendben csökkennek, ami a halogenidionok hidratációs entalpiáinak nagymértékű csökkenéséből következik. A klorid, és kisebb mértékben a bromid esetén az első két lépcsőhöz tartozó entrópiaváltozás pozitív, ami jelentős deszolvatációt tükröz. Valójában ez is várható, mivel a Hg^{2+} vizes oldatban oktaéderes hidrátot képez [15, 51], míg a HgL_2 komplexek csupán gyengén szolvatálódnak [3], amint azt a következőkben részletesen tárgyaljuk. A klorid esetében a ΔS_3^0 és ΔS_4^0 értékek értelmezése további ellenőrző vizsgálatokat kíván.



5. ábra. A HgL_i^{2-i} komplexek eloszlási görbéi DMSO-ban 1 M NH_4ClO_4 jelenlétében. (L = Cl^- Br^-, I^-, SCN^-; $j = 1-4$)

DMSO-ban kedvezőbbek a viszonyok mind a termodinamikai, mind a szerkezeti vizsgálatok szempontjából. A röntgendiffrakciós analízishez a viszonyok szinte ideálisak, mert kellően tömény oldatok állíthatók elő, a $Hg(SCN)_3^-$ kivételével valamennyi esetben úgy, hogy gyakorlatilag csak a kérdéses komplex van az oldatban. A semleges komplexek jó oldhatósága miatt a kalorimetriás mérések is sokkal előnyösebben hajthatók végre.

A vizes közeghez hasonlóan a Hg^{2+} DMSO-ban is oktaéderes szolvátot képez [15] (6. ábra). A Hg^{2+} „soft" jellege ellenére a DMSO molekulák az oxigén atomon keresztül kooridnálódnak a központi ionhoz. Infravörös spektroszkópiás adatok alapján korábban arra következtettek [13], hogy a szilárd $Hg(DMSO)_6(ClO_4)_2$ is diszkrét oktaéderes szolvát ionokat tartalmaz, amelyben a DMSO az oxigénen keresztül koordinálódik a központi ionhoz. Az első lépésben képződő komplexek közül eddig csupán a HgI^+-ot vizsgálták [51]. Az oktaéderes szerkezet már ennél a komplexnél is diagonálisra változott. A jodid ionhoz viszonyítva transz helyzetű DMSO ebben a komplexben sokkal közelebb (Hg — O 2,3 Å), a szolvátburok többi DMSO molekulája pedig jóval távolabb (Hg—O 3,0 Å) helyzekedik el mint az oktéderes szolvátban. A többi Hg—L komplex valószínűleg hasonló szerkezetű. A diagonális semleges HgL_2 komplexek képződése során az utolsó szorosan kötött DMSO molekula is felszabadul [53]. A gáz és szilárd halmazállapotban található HgL_2 komplexekkel ellentétben a DMSO-ban oldott HgL_2 komplexek nem teljesen lineárisak (6. ábra). A szolvatáció ugyan nagyon gyenge, de képes a szerkezet kismértékű



6. ábra. A $Hg(DMSO)_6^{2+}$ HgI_2, HgI_3^- és HgI_4^{2-} komplexek szerkezeti sémája DMSO-ban

módosítására. A HgI_2 komplexben a Hg—I kötéstávolság kisebb mint a HgI^+-ban, ami a Hg—I kötés második lépcsőben bekövetkező gyengülését mutatja.

A szerkezeti változásokat kísérő deszolvatációs folyamatok a termodinamikai adatokban is határozottan jelentkeznek (lásd 6. táblázat). A HgL komplex kialakulásával a szolvátburok nagymértékű változása jár együtt, ami valamennyi halogenokomplex esetében nagymértékű entrópianövekedéssel jár. Ez a vizes közegbeni viszonyokhoz képest nagymértékű kiegyenlítő hatást jelent, ami — legalábbis részben — abból adódik, hogy DMSO-ban a halogenidek szolvatációs energiái közötti különbség sokkal kisebb (lásd 1. táblázat). Az utolsó szorosan kötött DMSO molekula felszabadítása ugyancsak jelentős entrópianyereséggel jár. Az erős Hg—L kötés kialakulása miatt a reakció első lépése is exoterm, de az első lépés nagymértékű deszolvatációs entalpiavesztesége miatt a második lépés még exotermebbé válik. A reakciók a $Cl^- < Br^- < I^-$ sorrendben válnak egyre exotermebbekké, de sokkal kisebb arányban mint a víz esetében (lásd 6. táblázat).

A harmadik komplex kialakulása ugyancsak a szerkezet megváltozásával jár. A HgL_3^- komplexek szerkezete azonban a három halogenid esetében kissé eltérő [53]. A HgI_3^- komplex piramidális szerkezetű, bár a I—Hg—I kötésszög 112°, lényegesen nagyobb mint a tetraéderes szög (6. ábra). A $HgBr_3^-$ még laposabb, a Br—Hg—Br kötésszög 116°, a $HgCl_3^-$ pedig trigonális planáris szerkezetű. Az utolsóként képződő HgL_4^{2-} komplex valamennyi esetben szabályos tetraéder [53]. A Hg—L kötéstávolság valamennyi ligandum bekapcsolódásakor nő. A HgI^+-ban a kötéstávolság 2.54 Å [52]. A kötéserősség nyilvánvalóan csökken, amint a centrális atom egyre több ligandumhoz kapcsolódik.

A második és harmadik komplex gyenge szolvatációja a ΔS_3^0 és ΔS_4^0 kicsiny értékében jelentkezik (lásd 6. táblázat). Az utóbbi már kissé negatív, jelezvén, hogy a deszolvatációs entrópianyereség nem kompenzálja a ligandum koordinálódásával járó entrópiaveszteséget. Másrészt a deszolvatációs entalpia is bizonyára kicsi. Ezért a ΔH_j^0 értékének a második lépéstől kezdve csökkenni kell, jelezvén a kötéserősség csökkenését. A 6. táblázat vonatkozó adatai a várakozásnak megfelelőek.

A hasonló szerkezetű cink(II), kadmium(II) és higany(II) komplexek képződésének termodinamikája

Amint azt korábban ismételten hangsúlyoztuk, a vizsgált komplexek DMSO-ban stabilisabbak mint vízben. Néhány esetben azonban kivételeket is találtunk (4—6. táblázat). Ez nem meglepő, hiszen az egyes lépcsőket jellemző termodinamikai adatokat nagymértékben befolyásolják a deszolva-

tációs folyamatok, amelyek a két oldószerben, pl. a CdL_2 komplexek esetében is, különböző szerkezetet eredményeznek. Ezen komplexekre vonatkozó adatok összehasonlítása elfedné azokat a jellegzetességeket, amelyek a két oldószer különbségéből adódnak. Ezek feltárása érdekében a két oldószerben a hasonló szerkezetű komplexeket hasonlítjuk össze. E célra elsősorban az $M^{2+} + 4\ L^- \rightleftharpoons \rightleftharpoons ML_4^{2-}$ reakció látszik megfelelőnek mivel a reakció lejátszódása mindkét oldószerben az oktaéderes szerkezet tetraéderessé való változását jelenti. Ez a higany(II) komplexekre is érvényes, így a különböző akceptorok összehasonlítására is lehetőség nyílik. Sajnos a negyedik komplex még az elérhető legnagyobb ligandumkoncentrációnál sem mindig képződik mérhető mennyiségben.

Az $M^{2+} + 3\ L^- \rightleftharpoons ML_3^-$ reakciókat ugyancsak összevetjük egymással. Az összehasonlítás azért engedhető meg, mert a ML_3^- komplexek szerkezetei alapvetően nem különböznek, még ha kismértékű eltérés elő is fordul pl. HgL_3^- komplexek szerkezetei között. Alapvető szempont azonban, hogy már minden esetben a kisebb koordinációs számú komplexeknél lejátszódik az oktaéderes — diagonális átalakulás. Így az összehasonlítás a DMSO-ban képződő cink(II) komplexekre is kiterjeszthető. Vízben azonban a cink(II) komplexek kevéssé stabilak, így az összehasonlítást nem lehet megtenni. A 7. táblázat valamennyi összehasonlítandó adatunkat tartalmazza. DMSO-ban és vízben a higany(II) és kadmium(II) kloro- és bromokomplexei nagy stabilitáskülönbségének oka nyilvánvaló. A jodid és tiocianát komplexek stabilitása viszont a két oldószerben közel megegyezik. Ezek a viszonyok azonban az entalpia és entrópiaváltozások bonyolult összegeződéséből adódnak.

A klorokomplexek ΔH_j^0 értékei a két oldószerben közel megegyeznek. Ennek nyilvánvaló oka, hogy M^{2+} ionok szolvatációs entalpiájának növekedése és a klorid ionok szolvatációs entalpiájának csökkenése közömbösítik egymást. A jodokomplexek esetében azonban a ΔH_j^0 sokkal kisebb DMSO-ban mint vízben. Ez a hatás várható, mert ebben az esetben a ligandumra vonatkozó szolvatációs entalpia is nő DMSO-ban, a vízhez viszonyítva. A várakozásnak megfelelően a bromokomplexek átmenetet képeznek a két előbbi között.

Látható továbbá, hogy vízben és DMSO-ban a rendszereket jellemző entalpiaváltozás különbsége a klorid és részben a bromid rendszereknél jelentős. Ezek azonban nem felelősek a kloro- és bromokomplexek nagy stabilitáskülönbségéért, sőt az entalpiaváltozás önmagában alig változtatná a klorokomplexek stabilitását, csökkentené a bromokomplexekét és még jobban csökkentené a jodokomplexekét. Ezt a hatást azonban túlkompenzálják az entrópiaváltozások. Valamennyi komplex esetén ezek DMSO-ban sokkal nagyobbak mint vízben (lásd 7. táblázat). A klorid és bromid rendszereknél a stabilitáskülönbséget az entrópiastabilizáció eredményezi. A jodid és tiocianát rendszereknél az entrópiastabilizáció majdnem pontosan kompenzálja az entalpia-destabilizációt.

7. táblázat

A cink(II), kadmium(II) és higany(II) halogeno- és tiocianátokomplexek képződésével járó, az első három illetve négy lépcsőre együttesen jellemző szabadentalpia, entalpia és entrópiaváltozások vízben és DMSO-ban 25 °C-on

	Zn^{2+}				Cd^{2+}				Hg^{2+}			
	Cl^-	Br^-	I^-	SCN^-	Cl^-	Br^-	I^-	SCN^-	Cl^-	Br^-	I^-	SCN^-
					DMSO, NH_4ClO_4, 1 M							
$-\Delta G^\circ_{\beta 3}$	46	29	5	30	44	43	37	17	125	145	167	104
$-\Delta G^\circ_{\beta 4}$				39	54	52	44		137	159	182	117
$-\Delta H^\circ_{\beta 3}$	−13	−33	−61	−11	−10	−15	−24	2	68	84	100	69
$-\Delta H^\circ_{\beta 4}$				0	2	−2	−14		82	102	120	85
$\Delta S^\circ_{\beta 3}$	198	207	222	137	182	196	207	51	191	202	225	118
$\Delta S^\circ_{\beta 4}$				133	175	184	197		186	190	207	106
	Víz $NaClO_4$ [a]											
$-\Delta G^\circ_{\beta 3}$					14	19	28	14	81	113		112
$-\Delta G^\circ_{\beta 4}$						21	37	14	87	120	171	124
$-\Delta H^\circ_{\beta 3}$					−7	−1	13	22	63	99		121
$-\Delta H^\circ_{\beta 4}$						−2	29	26	62	116	185	142
$\Delta S^\circ_{\beta 3}$					71	66	49	−26	60	46		−27
$\Delta S^\circ_{\beta 4}$						77	26	−41	81	13	−49	−60

[a] 3 M ionerősség a Cd^{2+}, 0.5 M a Hg^{2+} halogenidekre; 1 M a higany(II)-tiocianátra.

Az a tény, hogy az entrópiaváltozás sokkal kedvezményezettebb DMSO-ban mint vízben, valószínűleg a következőkkel magyarázható. Vízben a deszolvatáció azt jelenti, hogy a vízmolekulák kilépnek a hidrátburokból, s belépnek egy másik, meglehetősen rendezett szerkezetű közegbe, az oldószer fő tömegébe. Ennek eredménye egy közepes entrópianövekedés, sőt még eredő entrópiacsökkenés is előfordulhat, ha a ligandum koordinálódása miatti entrópiaveszteség kellően nagy. DMSO-ban az oldószermolekulák egy olyan szolvátburkot hagynak el, amely valószínűleg sokkal rendezettebb mint a hidrátburok, s belépnek egy rendezetlen szerkezetű oldószerbe. Ennek eredménye a nagy entrópia-nyereség.

Nyilvánvaló, hogy ezt az oldószerhatást valamennyi komplex esetében észleljük. Ez a hatás nemcsak DMSO-ban, hanem valamennyi erősen koordinálódó és kevéssé rendezett szerkezetű oldószerben fellép. Ezen általános szabály alól csak akkor lehet kivétel, amikor a komplex szerkezetének megváltozása miatt rendhagyó deszolvatáció játszódik le.

DMSO-ban az egyes halogenokomplexek ΔS_3^0; ΔS_4^0 értékei nem nagyon térnek el a különböző fémionok esetében. Ez nem meglepő, mivel a vizsgált fémionok esetében mind a kiindulási szolvátok, mind pedig a képződő ML_3 és ML_4 komplexek szerkezete közel azonos. Valamennyi halogenokomplex esetében az észlelt változás a fémionok szolvatációs entalpiájának sorrendjét követi, azaz $Zn^{2+} > Cd^{2+} < Hg^{2+}$ (lásd 8. táblázat).

A ΔH_3^0 és ΔH_4^0 értékének azonban a $Zn^{2+} < Cd^{2+} < Hg^{2+}$ sorrendben mutatnak jelentős növekedést (lásd 7. táblázat), ami azt mutatja, hogy az $M^{2+}-L$ kötés erőssége ebben a sorrendben növekszik. A különbség különösen a Cd^{2+} és Hg^{2+} között nagy.

8. táblázat

A szabad fémionok és a semleges ML_2 komplexek szolvatációs entalpiái vízben és DMSO-ban 25 °C-on

	DMSO			Víz		
M→	Zn	Cd	Hg	Zn	Cd	Hg
M^{2+}	2123	1898	1921	2063	1831	1845
MCl_2	219	221	104		194	69
MBr_2	221	209	101		170	64
MI_2	225	191	96		141	62

A cink(II), kadmium(II) és higany(II) ionok és semleges halogenokomplexeik szolvatációs entalpiái

A DMSO-ban kapott termodinamikai adatok szerint a ZnL_2 és CdL_2 komplexek tetraéderes szerkezetűek, azaz két DMSO molekula közvetlenül koordinálódik a centrális atomhoz. A HgL_2 komplexek ezzel szemben diagoná-

lis szerkezetűek, azaz nincs olyan DMSO molekula amely a központi ionhoz közel helyezkedne el. Ez utóbbi posztulátumot a korábban hivatkozott szerkezetmeghatározások is igazolják [15], míg a ZnL_2 ís CdL_2 esetében ilyen közvetlen bizonyítékot nem lehet találni. Ebből a szempontból a független bizonyíték nagyon hasznos lenne.

A fémion közelében található oldószermolekulák sokkal erősebben kötődnek mint a távolabbiak. Következésképpen, ha a gázállapotú ZnL_2 és CdL_2 komplexeket két DMSO-val koordináljuk, azok erősen kötődnek a fémionokhoz, s tetraéderes szerkezet jön létre. Ezek szolvatációs entalpiájának sokkal nagyobbnak kell lenni mint a HgL_2 komplexekének, amelyeknél az oldószermolekulák nem kerülnek ilyen közeli kapcsolatba a központi ionnal.

A semleges komplexek szolvatációs entalpiái a termodinamika érvényességi körén kívül eső feltevések nélkül egyszerűen meghatározhatók. A HgL^2 komplexek esetében ez egyszerűen az oldódási és szublimációs entalpiák különbsége. A ZnL_2 és CdL_2 esetében — amelyek a feloldás során nem maradnak semlegesek, a koncentráció eloszlását és a komplexképződést kísérő entalpiaváltozásokat is ismerni kell [3].

A HgL_2 és CdL_2 komplexek esetében a szolvatációs entalpiák (ΔH^0_{sz}) DMSO-ban és vízben is meghatározhatók. A ZnL_2 esetében a mérések a DMSO-ra korlátozódnak a semleges ZnL_2 komplexek kismértékű vízoldhatósága miatt. Ezek a mérések lehetővé teszik a $\Delta H^0_{sz}(M, 2L) = \Delta H^0_{sz}(M^{2+}) + 2\,\Delta H^0_{sz}(L^-)$ kiszámítását mindhárom fémionra vízben és DMSO-ban is. Minthogy a $\Delta H^0_{sz}(L^-)$ értékek megbízható feltevések segítségével megkaphatók (lásd 1. táblázat), a $\Delta H^0_{sz}(M^{2+})$ kiszámítható.

A 8. táblázatból látható, hogy a szerkezeti posztulátumok alapján várható viszonyoknak megfelelően a ZnL_2 és CdL_2 komplexek szolvatációs entalpiái nem nagyon különböznek, de sokkal nagyobbak a HgL_2 komplexekénél.

A CdL_2 és HgL_2 komplexek szolvatációja sokkal erősebb DMSO-ban mint vízben. A HgI_2 esetében a ΔH^0_{sz} növekedése 35 kJ, ami 10^6-szoros oldhatóság növekedésnek felel meg. Ezért nem meglepő a HgL_2 komplexek nagy oldhatósága DMSO-ban.

A CdL_2 és HgL_2 esetén a ΔH^0_{sz} értéke az $MCl_2 > MBr_2 > MI_2$ sorrendben csökken, míg a ZnL_2-nél a változás ellentétes (l. 8. táblázat). Nem kétséges, hogy ez a változás a kötésmód változását tükrözi. A CdL_2 és HgL_2 esetében a kötés jellegzetesen kovalens. Következésképpen a pályaátfedésre leginkább alkalmas halogenid, azaz a jodid kompenzálja a legnagyobb mértékben az M^{2+} pozitív töltését, így a legkisebb lesz a ΔH^0_{sz} értéke. A ZnL_2 esetében azonban a kötés ionosabb jellegű. Ez esetben a legnagyobb töltéssűrűségű anion, azaz a klorid képes a legnagyobb mértékű töltéskompenzációra, így ennek szolvatációs entalpiája a legkisebb.

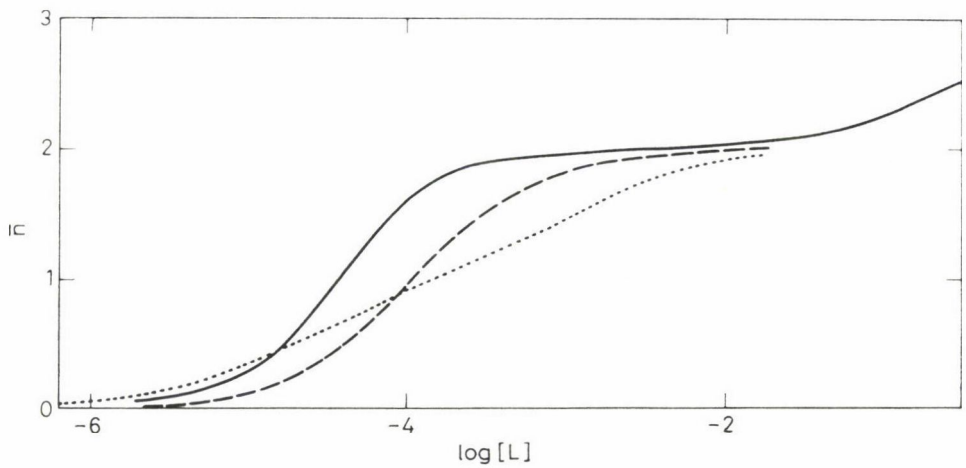
A semleges komplexek szolvatációs entalpiáival szemben a szabad fémionoké közel megegyezik, mivel azonos töltésű ionok azonos szerkezetű szol-

vátokat képeznek. A szolvatációs entalpiák természetesen sokkal nagyobbak mint a semleges komplexek esetében. A $\Delta H^0_{sz}(M^{2+})$ értékek a $Zn^{2+} > Cd^{2+} < < Hg^{2+}$ sorrendben változnak, a minimum kifejezettebben jelentkezik DMSO-ban mint vízben (lásd 8. táblázat). Minthogy az ionsugár a periódusban monoton csökken, így a szolvátokban az M—O kötésnek részlegesen kovalens jellegűnek kell lenni, így a kötés erősebbé válik amint a fémion „soft" jellege nő. Ez a hatás kifejezettebben jelentkezik DMSO-ban mint vízben.

Nyilvánvaló, hogy a Zn^{2+} és Hg^{2+} nagy ΔH^0_{sz} értéke az erős ionos, illetve kovalens kölcsönhatás eredménye, míg a Cd^{2+} iont, amely mindkét vonatkozásban második a sorban, mindkét szomszédjánál kisebb szolvatációs entalpia jellemzi.

A réz(I) halogeno- és tiocianátokomplexeinek termodinamikája

Vizes oldatban a kevéssé oldódó CuL komplexek nem lehetnek jelen jelentős koncentrációban. Csupán a CuL_2^- komplexek képződésének eredményeként nő meg az oldhatóság annyira, hogy az egyensúlyi viszonyok tanulmányozhatóvá válnak. A megfelelő oldhatóság eléréséhez jelentős halogenid koncentrációra van szükség. Még az elérhető legnagyobb halogenid koncentrációnál sem haladja meg az $\bar{n}$ értéke a 2.8, 3.0, ill. 3.2-t, a klorid, bromid illetve jodid esetében. Klorid és bromid esetében csupán a CuL_2^- és CuL_3^{2-} komplexek képződnek jelentős koncentrációban. A jodid esetében még a CuI_2^- mennyisége sem jelentős, a CuI_4^{3-} viszont nagy koncentrációban képződik. A kalorimetriás mérések lehetősége még korlátozottabb [55]. A DMSO-ban mért termodinamikai mennyiségekkel összehasonlítható adat vízben



7. ábra. A réz(I)-klorid (——), -bromid (-------) és- jodid (. . . . .) rendszerek képződési görbéi DMSO-ban, 1 M NH_4ClO_4 jelenlétében

csupán néhány szabadentalpia-változás, elsősorban a $Cu^+ + 2\ L^- \rightleftharpoons CuL^-$ reakcióra vonatkozó adatok. A jelen munkában alkalmazott közegen kívül ezek az adatok 5 M $NaClO_4$-ban és I → O esetén is ismertek (lásd 9. táblázat). A két közegben kapott adatok nem nagyon különböznek. Mindkettőben b) sorrendet találtunk, bár a bromo- és klorokomplexek közötti különbség — különösen 5 M $NaClO_4$-ban – szokatlanul kicsi. A kloridra és bromidra vonatkozó ΔG^0-ban sokkal nagyobb különbségek vannak.

DMSO-ban valamennyi termodinamikai adat meghatározható. A korábban tárgyalt fémionok komplexeihez hasonlóan a kloro- és bromokomplexek sokkal stabilabbak DMSO-ban mint vízben. A jodokomplexek azonban lényegesen kevésbé stabilisak. A CuL komplexek különös stabilitási sorrendet mutatnak, nevezetesen a bromokomplexek stabilitása a legkisebb (lásd 9. táblázat).

9. táblázat

A réz(I) halogenid komplexek képződési állandói (K_j, $mól^{-1}$) *és termodinamikai adatai* (ΔG_j^0, ΔH_j^0 kJ $mól^{-1}$; ΔS_j^0 JK^{-1} $mól^{-1}$) *DMSO-ban ban és vízben 25 °C-on*

	Cl⁻	Br⁻	I⁻	Cl⁻	Br⁻	I⁻
DMSO	1 M NH_4ClO_4[a]			0,1 M Et_4NClO_4[b]		
$\log K_1$	4,37	4,19	4,71	6,0	5,0	5,5
$\log K_2$	4,50	3,75	2,96	6,0	4,6	2,7
$\log K_3$	0,58	—	—			
K_1/K_2	0,7	2,8	56	1	3	600
K_2/K_3	8000	—	—			
$-\Delta G_1^0$	24,9	23,9	26,9	34	29	21
$-\Delta G_2^0$	25,7	21,7	16,9	34	26	16
$-\Delta G_3^0$	3,3	—	—			
$-\Delta H_1^0$	6,4	9,3	13,6			
$-\Delta H_2^0$	7,8	−2,1	−3,1			
$-\Delta S_1^0$	62	49	45			
$-\Delta S_2^0$	60	78	67			
$-\Delta G_{\beta 2}^0$	50,6	45,6	43,8	68	55	47
$-\Delta H_{\beta 2}^0$	14,2	7,2	10,5			
$-\Delta S_{\beta 2}^0$	122	127	112			
Víz	5 M $NaClO_4$[c]			I = O[d]		
$-\Delta G_{\beta 2}^0$	34,6	35,8	50	30,3	33,6	50,0
$-\Delta G_3^0$	−0,7	6,7	10			
$-\Delta G_4^0$	—	—	−5,8			

[a] [20].
[b] [24].
[c] [23].
[d] [54].

A második lépcsőre azonban DMSO-ban jellegzetesen a) sorrendet találtunk. Ez a sorrend érvényes a jelenleg használt 1 M NH_4ClO_4-ban [20] és 0,1 M Et_4NClO_4-ban is [24]. Következésképpen a K_1/K_2 arány jelentősen nő a $Cl^- < Br^- < I^-$ sorrendben. Ezeket a viszonyokat illusztrálják a 7. ábrán feltüntetett képződési görbék, amelyek szokatlan módon, metszik egymást. A halogenokomplexek közötti fenti különbségeket elsősorban a ΔH_j^0 értékek szokatlan változása okozza (lásd 9. táblázat). A ΔH_1^0 annál nagyobb minél inkább „soft" jellegű a ligandum, amint az a „soft" akceptorokra általánosan jellemző [17, 55] (lásd 6. táblázat). A ΔH_2^0 értékek azonban ezzel ellentétes változást mutatnak. DMSO-ban ugyancsak ellentétesen változnak a kadmium(II)-halogenid rendszerekre vonatkozó ΔH_2^0 értékek (lásd 4. táblázat), de korai lenne messzemenő következtetést levonni ebből a párhuzamból.

Bár a réz(I) szilárd fázisban általában nem diagonális szerkezetű [33], de lehetséges, hogy a CuL_2^- komplexek mindkét oldószerben diagonális szerkezetűek. Sajnos eddig még nem kíséreltek meg közvetlen szerkezetmeghatározást. Figyelembe véve, hogy a kation csupán egyszeresen töltött, a ΔS_2^0 értéke nagyon nagy (vö. a 4. táblázatban a Cd(II) komplexekre vonatkozó adatokkal). Ezt az mutatja, hogy a réz(I) esetében nagyon nagy mértékű az első két lépést kísérő deszolvatáció. A ΔS_1^0 és ΔS_2^0 változása a réz(I) és higany(II) esetében nem egyezik meg, bár a higany(II) esetében az ML_2 komplexek kétséget kizáróan diagonális szerkezetűek. Nagyon valószínű, hogy ez a különbség a szolvátok szerkezetének eltéréséből származik.

A nitrogéncsoport elemeit tartalmazó réz(I), ezüst(I) és higany(II) komplexek képződésének termodinamikája DMSO-ban

A réz(I) és ezüst(I) esetében az N, P, As, Sb, Bi trifenilszármazékok komplexeinek teljes sorozata vizsgálható DMSO-ban. A Ph_3P, Ph_3AS és Ph_3Sb-re vonatkozó eredményeket a 10. táblázat tartalmazza. Ph_3N és Ph_3Bi esetében ezüsttel csupán egyetlen gyenge komplex képződik ($\log K_1 = 0{,}19$, ill. 0,80), réz(I) ionnal pedig nem mutatható ki számottevő komplexképződés [27, 28]. Higany(II) esetében a Ph_3Sb és Ph_3Bi ligandumokkal képezett komplexek nem vizsgálhatók, mert a ligandumok gyorsan oxidálódnak. A többi ligandum stabilis, bár a Ph_3N-al nem képződik jelentős mennyiségű komplex. A Ph_3P és Ph_3As-ra vonatkozó adatokat a 10. táblázat tartalmazza.

A réz(I) és ezüst(I)-re vonatkozó stabilitási sorrend $N \ll P > As > Sb > Bi$. Ez az első példa arra, hogy a jóval korábban kvalitatív adatok alapján megállapított (18) sorrend kísérletileg is igazolást nyert. A stibin és arzin komplexek közötti stabilitáskülönbség nem túl nagy, különösen az ezüst(I) esetében, ahol a harmadik lépcsőben bár kismértékű, de ellentétes változás tapasztalható.

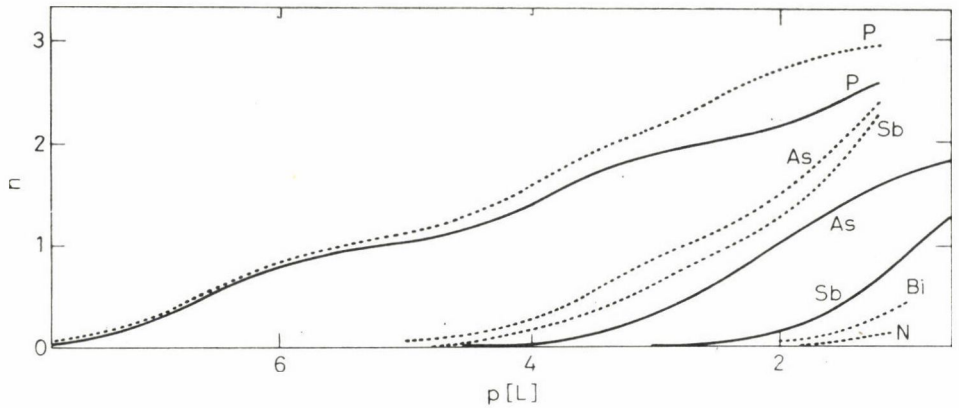
10. táblázat

A réz(I), ezüst(I) és higany(II) Ph_3X ligandumokkal képezett komplexeinek egyensúlyi állandói (K_j, $mól^{-1}$) *és termodinamikai adatai* (ΔG_j^0, ΔH_j^0, kJ $mól^{-1}$; ΔS_j^0, J K^{-1} $mól^{-1}$) *DMSO-ban 25 °C-on, 0,1 M NH_4ClO_4 ionerősség mellett*

	Réz(I)[a]			Ezüst(I)[b]			Higany(II)[a]	
X→	P	As	Sb	P	Sb	As	P	As
$\log K_1$	6,57	2,65	1,25	6,58	3,56	3,16	11,06	6,77
$\log K_2$	3,87	14,0	0,54	4,15	1,81	1,45	6,55	2,20
$\log K_3$	1,40			2,44	1,31	1,45		
K_1/K_2	510	18	5	269	56	51	32 000	38 000
K_2/K_3	300			52	3,2	1		
$-\Delta G_1^0$	37,5	15	7	37,6	20,3	18,1	63,2	38,6
$-\Delta G_2^0$	22,0	8	3	23,7	10,4	8,3	37,4	12,5
$-\Delta G_3^0$	8			13,9	7,5	8,3		
$-\Delta H_1^0$	47	23	11	51,8	34,5	32,1	57	34
$-\Delta H_2^0$	41	32	25	38,1	19,4	8,6	51	27
$-\Delta H_2^0$	25			36,3	44,5	57,1		
ΔS_1^0	−32	−27	−13	−48	−48	−47	20	15
ΔS_2^0	−64	−80	−74	−48	−30	− 1	−47	−49
ΔS_3^0	−57			−75	−124	−164		

[a] [28].
[b] [27].

Valamennyi akceptor esetén a foszfin komplexek a legstabilisabbak. Meglepő sajátsága valamennyi ezüst(I)- és réz(I)-foszfin komplexnek, hogy az első komplex a másodikhoz viszonyítva nagyon stabilis. Ez ellentétben van a fémionok legtöbb rendszernél tapasztalt tulajdonságával, bár DMSO-ban a réz(I)-jodid hasonló változást mutat (7. ábra). Az ML komplex széles képződési tartománya a képződési görbék alapján is látható (8. ábra). A görbéből az is kitűnik, hogy az ezüst(I)-foszfin rendszerben a harmadik komplex nagyon stabilis a nagyedikhez viszonyítva. Ezek az eredő változások az entalpia- és entrópiatényezők bonyolult összegeződéséből származnak (lásd 10. táblázat). Általában valamennyi rendszerre az entalpia-stabilizáció jellemző, míg az entrópiaváltozások erősen a stabilizáció ellen hatnak. Kedvezményezett entalpiaváltozás akkor várható, ha a deszolvatációs entalpia mind a donor, mind pedig az akceptor esetében kicsiny, ugyanakkor kovalens jellegű erős koordinatív kötések képződnek. Másrészt ezen ligandumok koordinálódása a konformációs entrópia nagymértékű csökkenésével jár, amelyet a deszolvatációs entrópiaváltozás nem tud ellensúlyozni. Ezért nem kedvez az entrópiaváltozás a komplexképződésnek. Az egymást követő komplexképződési

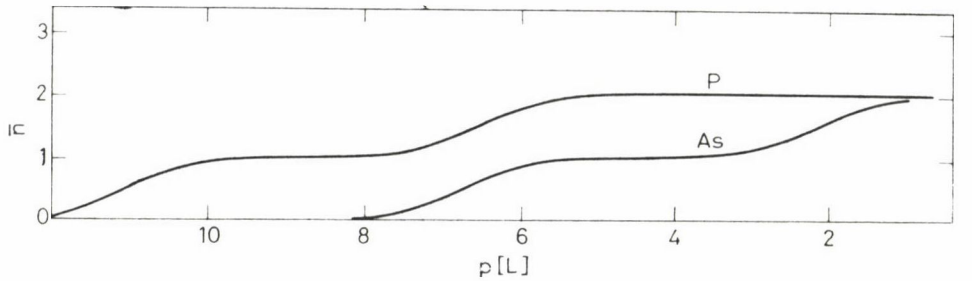


8. ábra. A réz(I) (——) és ezüst(I) (.....) Ph_3X komplexeinek képződési görbéi DMSO-ban, 0,1 M NH_4ClO_4 jelenlétében. X = N, P, As, Sb, Bi

lépcsőket, illetve a különböző donorokat és akceptorokat jellemző konformációs entrópiaváltozás nagyon különböző lehet, ami magyarázhatja a különböző rendszerek egyedi viselkedését.

A konformációs követelmények az első komplex esetén a legkevésbé jelentősek, így az első lépcsőkre jellemző adatokat a legkönnyebb értelmezni. A ΔH_1^0 értéke valamennyi rendszer esetében az ezüst(I)-re nézve nagyobb mint réz(I)-re, amint az az ezüst(I) kifejezettebb „soft" jellege alapján várható is. Mindkét akceptor esetében a P > As > Sb sorrendben, azaz a kovalens kötést képző hajlam csökkenésének sorrendjében csökken a ΔH_0^1 értéke. Ez a menet a réz(I)-nél kifejezettebben jelentkezik. Ez érthető, hiszen a réz(I) kevésbé „soft" jellegű mint az ezüst(I), így nehezebben tud alkalmazkodni a ligandumok kovalens kötésre való hajlamának csökkenéséhez. Minthogy a réz(I) feltehetően jobban szolvatálódik mint az ezüst(I), a várakozásnak megfelelően a réz(I)-re vonatkozó ΔS_1^0 stabilizáló hatása nagyobb mértékű.

A vizsgálható higany(II) komplexek ugyanazt a stabilitási sorrendet követik, mint amit az ezüst(I) és réz(I)-nél tapasztaltunk (10. táblázat). Az első foszfin és arzin komplexek azonban sokkal stabilisabbak mint a megfelelő réz(I) és ezüst(I) komplexek. Ez elsősorban a kedvezményezett entrópiaváltozásból adódik ($\Delta S_1^0 > 0$), ami a kétértékű higany ion nagyobb szolvatációs entrópiájának következménye. A ΔS_2^0 azonban már destabilizációt eredményez. Igy a HgL és HgL_2 komplexek között nagy stabilitáskülönbség tapasztalható azaz a képződési görbét $n = 1$-nél hosszú egyenes szakasz jellemzi (9. ábra). Az elérhető legnagyobb szabad ligandum koncentrációnál harmadik komplex egyáltalán nem képződik. A foszfin rendszereknél ez azt jelenti, hogy a második komplexek nagyon stabilisak a harmadikhoz viszonyítva.



9. ábra. A higany(II)-Ph_3P és -Ph_3As rendszerek képződési görbéi DMSO-ban 0,1 M NH_4ClO_4 mellett

Az adatok alapján nem dönthető el, hogy a ΔS_1^0 és ΔS_2^0 között talált nagy különbség az első lépést jellemző nagyon nagy deszolvatáció eredményeként vagy a második lépéssel járó nagy konformációs entrópiaveszteség következményeként adódik-e. Ez jól illusztrálja, hogy a nagy konformációs követelményekkel jellemzett ligandumok komplexeinek képződését kísérő termodinamikai változások értelmezése komoly nehézségekbe ütközik.

Köszönetnyilvánítás

A Lund-i Egyetem Kémiai Központja szervetlen oldatkémiai kutatócsoportjának munkáját a Svéd Természettudományos Kutatási Tanács támogatja. A munka egy része a Koppenhágai Egyetem H. C. Oersted intézetében készült. Nagyon köszönöm barátom JANNIK BJERRUM éveken át megnyilvánuló segítségét és vendégszeretetét. Gyümölcsöző munkakapcsolatban vagyunk továbbá a Stockholmi Királyi Technológiai Intézet szerkezeti kémia csoportjából GEORG JOHANSSONnal és MAGNUS SUNDSTRÖMmel. Végül őszinte köszönetemet fejezem ki tehetséges és lelkiismeretes munkatársaimnak, TORSTEN BERG, NILS-OLOF BJÖRK, PETER BLÄUENSTEIN, LENNART KULLBERG, INGMAR PERSSON, ROBERTO PORTONOVA, JAMES RAWSTHORNE, BERNT TAGESSON, PER TRINDERUP és DINKO THUHTARnak.

Összefoglalás

A fémkomplexek képződése során a szolvátumok molekulái és a ligandumok közötti versengés játszódik le. A hidrogénkötésre hajlamos ligandumok különösen erősen szolvatálódnak a protonos oldószerekben, így komplexképzésre kevésbé képesek mint aprotonos közegben. A hidrogénkötésre nem hajlamos ligandumok komplexeihez viszonyítva tehát a hidrogénkötést képző ligandumok sokkal stabilisabb komplexeket képeznek aprotonos mint protonos oldószerekben. Ez a megállapítás a cink(II), kadmium(II), higany(II) és a réz(I) halogeno- és tiocianátokomplexeinek a protonos vízben és az aprotonos dimetilszulfoxidban (a továbbiakban DMSO) való összehasonlításán alapul. Különösen a kloro-, de a bromokomplexek is sokkal stabilisabbak DMSO-ban mint vízben, míg a jodo- és tiocianátokomplexek stabilitása a két oldószerben alig különbözik. A fémionok és a jodid erősebb szolvatációját is figyelembe véve, a DMSO-ban kapott nagy abszolút stabilitás nem kézenfekvő. A nagy abszolút stabilitás abból következik, hogy az entrópiaváltozás sokkal kedvezményezettebb a kevéssé rendezett szerkezetű DMSO-ban mint a rendezettebb vízben. A protonos oldószerek hidrogénkötést képző hajlama ebből a szempontból is nyilvánvalóan nagyon fontos.

A komplexképződési reakciókat kísérő termodinamikai változások meghatározása azt is lehetővé teszi, hogy a halogenid és a tiocianát ionok lépcsőzetes koordinációja során a fémion koordinációs szférájában lejátszódó konfigurációváltozásokra következtessünk. Ezeket a következtetéseket — elsősorban a Hg(II) komplexek esetében — az oldatbani szerkezetmeghatározások eredményei is igazolják.

A DMSO a rendezetlen szerkezet következtében azon anyagoknak is jó oldószere, amelyek nem képesek megtörni a víz szerkezetét, így vízben nem vagy alig oldódnak. Ezek közé tartoznak az egyszerű foszfin, arzin, stibin ligandumok, valamint a különböző fémionokkal képezett komplexeik. A DMSO-ban való mérésekkel így első alkalommal nyílt lehetőség ezen ligandumok réz(I), ezüst(I) és higany(II) ionokkal szembeni relatív stabilitásának meghatározására. Az eredmények határozottan igazolják a „soft" akceptorokra főleg kvalitatív bizonyítékok alapján korábban megállapított $N \ll P > As > Sb > Bi$ sorrendet. A komplexek képződéséhez szükséges szigorú szerkezeti követelmények miatt azonban a stabilitásukhoz való entalpia- és entrópia-hozzájárulás nagyon bonyolult képet mutat.

Summary

The complex formation between a metal ion and a ligand occurs in competition with the solvation reactions. In protic solvents, hydrogen bonding ligands are especially strongly solvated and therefore not as amenable to complex formation as in aprotic solvents. Relative to complexes of ligands forming no hydrogen bonds, the complexes of the hydrogen bonding ligands should therefore be much more stable in aprotic than in protic solvents. This inference has been borne out by comparisons between the halide and thiocyanate complexes formed by zinc(II), cadmium(II), mercury(II) and copper(I) in the protic solvent water and the aprotic solvent dimethylsulfoxide (DMSO). Especially the chloride but also the bromide complexes are much more stable in DMSO than in water while the stabilities of the iochide and the thiocyanate complexes do not differ very much between the two solvents. Considering the stronger solvation of the metal ions, and also of the iodide ion in DMSO, the high absolute stabilities found in this solvent are not self-evident. They are due to the fact that the entropy changes are much more favourable in the fairly structure-less DMSO than in the well-structured water. Also in this respect, the hydrogen bonding properties of the protic solvent are evidently very important.

The thermodynamic functions of the complex formation reactions also allow conclusions about changes of the configuration around the metal ion as the coordination of halide or thiocyanate ions proceeds. Especially in the mercury(II) systems, it has been possible to verify these conclusions by direct determinations of the structures present in solution.

The lack of structure in DMSO also makes it a good solvent for many substances which cannot break the water structure and therefore are virtually insoluble in this solvent. Among these are simple phosphine, arsine, stibine and bismuthine ligands, as well as their complexes with various metal ions. By measurements in DMSO, it has therefore been possible to determine quantitatively, for the first time, the relative affinities of such doners to some representative acceptors, viz. copper(I), silver(I) and mercury(II).

The results definitely verify the sequence $N \ll P > As > Sb > Bi$ postulated earlier for soft acceptors from largely qualitative evidence.

Evidently on account of the strict conformational demands connected with the formation of these complexes, the entropy and enthalpy influences on their stabilities follow a very complicated pattern.

IRODALOM

1. D. F. C. Morris, Struct. Bonding (Berlin) **4,** 63—82 (1968).
2. M. Salomon, J. Phys. Chem. **74,** 2519—2524 (1970).
3. S. Ahrland, L. Kullberg, R. Portanova, Acta Chem. Scand. *A* **32,** 251—258 (1978).
4. S. Ahrland, in The Chemistry of Nonaqueous Solvents (J. J. Lagowski, ed.) Vol. V A, Chapter 1, Academic Press, New York (1978).
5. R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. m **25,** 925—946 (1969).
6. C. Choux R. L. Benoit, J. Am. Chem. Soc. **91,** 6221—6224 (1969).
7. B. G. Cox, A. J. Parker, J. Am. Chem. Soc. **95,** 402—407 (1973).
8. C. V. Krishnan, H. L. Friedman, J. Phys. Chem. **74,** 2356—2362 (1970); **75,** 388—391 (1971).
9. C. V. Krishnan, H. L. Friedman, J. Phys. Chem. **73,** 3934—3940 (1969).
10. E. Domain, M. Rinfret, R. L. Benoit, Can. J. Chem. **54,** 2101—2109 (1976).
11. F. A. Cotton, R. Francis W. D. Horrocks, Jr. J. Phys. Chem. **64,** 1534—1536 (1960).
12. R. S. Drago, D. Meek, J. Phys. Chem. **65,** 1446—1447 (1961).
13. S. Ahrland, N.-O. Björk, Acta Chem. Scand. A **28,** 823—828 (1974).
14. M. Sandström, I. Persson, Acta Chem. Scand. Ä **32,** 95—100 (1978).
15. M. Sandström, I. Persson, S. Ahrland, Acta Chem. Scand. Ä **32,** (1978). In press.

16. M. J. BENNETT, F. A. COTTON, D. L. WEAVER, R. J. WILLIAMS, W. H. WATSON, Acta Crystallogr. **23,** 788—796 (1967).
17. S. AHRLAND, Struct. Bonding (Berlin) **15,** 167—188 (1973).
18. S. AHRLAND, J. CHATT, N. R. DAVIES, Q. Rev. Chem. Soc. **12,** 265—276 (1958).
19. S. AHRLAND, I. PERSSON, közlés alatt.
20. S. AHRLAND, P. BLÄUENSTEIN, B. TAGESSON, D. TUHTAR, közlés alatt.
21. S. HIETANEN, L. G. SILLÉN, Arkiv Kemi 10, 103—125 (1956).
22. S. AHRLAND, J. RAWSTHORNE, Acta Chem. Scand. **24,** 157—172 (1970).
23. S. AHRLAND, B. TAGESSON, Acta Chem. Scand. A **31,** 615—624 (1977).
24. A. FOLL, M. LE DEMEZET, J. COURTOT-COUPEZ, J. Electroanal. Chem. **35,** 41—54 (1972).
25. S. AHRLAND, J. CHATT, N. R. DAVIES, A. A. WILLIAMS, J. Chem. Soc. 276—288 (1958).
26. M. MEIER, Phosphinokomplexe von Metallen, Diss. Nr 3988, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich (1967).
27. S. AHRLAND, T. BERG, P. TRINDERUP, Acta Chem. Scand. A **31,** 775—782 (1977).
28. S. AHRLAND, T. BERG, P. BLÄUENSTEIN, Acta Chem. Scand. A **33,** (1979). In press.
29. S. AHRLAND, N.-O. BJÖRK, Acta Chem. Scand. A **30,** 257—264 (1976).
30. S. AHRLAND, N.-O. BJÖRK, R. PORTANOVA, Acta Chem. Scand. A **30,** 270—276 (1976).
31. P. GERDING, Acta Chem. Scand, **23,** 1695—1703 (1969).
32. S. AHRLAND, L. KULLBERG, Acta Chem. Scand. **25,** 3692—3704 (1971).
33. A. F. WELLS, Structural Inorganic Chemistry, 4th ed., Oxford University Press, London and New York (1975).
34. P. GERDING, Acta Chem. Scand. **20,** 79—94 (1966).
35. P. GERDING, B. JOHANSSON, Atca Chem. Scand. **22,** 2255—2262 (1968).
36. W. Bol, G. J. A. GERRITS, C. L. VAN PANTHALEON VAN ECK, J. Appl. Crystalogr. **3,** 486—492 (1970).
37. H. OHTAKI, M. MAEDA, S. ITO, Bull. Chem. Soc. Jpn **47,** 2217—2221 (1974).
38. S. POCEV, R. TRIOLO, G. JOHANSSON, Acta Chem. Scand. In press.
39. M. TSURUMI, M. MAEDA, H. OHTAKI, J. Electrochem. Soc. Jpn **45,** 367—374 (1977).
40. J. KENTTÄMOO, Suomen Kemistilehti B **33,** 179—182 (1960).
41. S. AHRLAND, N.-O. BJÖRK, I. PERSSON, közlés alatt.
42. S. AHRLAND, I. PERSSON, R. PORTANOVA, közlés alatt.
43. L. G. SILLÉN, Acta Chem. Scand. **3,** 539—553 (1949).
44. Y. MARCUS, Acta Chem. Scand. **11,** 599—609 (1957).
45. P. K. GALLAGHER, E. L. KING, J. Am. Chem. Soc. **82,** 3510—3514 (1960).
46. M. BJÖRKMAN, L. G. SILLÉN, Trans. Royal Inst. Technol. Stockholm, No 199 (1963).
47. J. J. CHRISTENSEN, R. M. IZATT, L. D. HANSEN, J. D. HALE, Inorg. Chem. **3,** 130—133 (1964).
48. L. CIAVATTA, M. GRIMALDI, Inorg. Chem. Acta **4,** 312—318 (1970).
49. M. SANDSTRÖM, Acta Chem. Scand. A **31,** 141—150 (1977).
50. M. SANDSTRÖM, G. JOHANSSON, Acta Chem. Scand. A **31,** 132—140 (1977).
51. G. JOHANSSON, Acta Chem. Scand. **25,** 2787—2798 (1971).
52. S. AHRLAND, E. HANSSON, A. IVERFELDT, I. PERSSON, közlés alatt.
53. M. SANDSTRÖM, Acta Chem. Scand. In press.
54. W. M. LATIMER, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1952).
55. S. AHRLAND, B. TAGESSON, D. TUHTAR, Acta Chem. Scand. A **31,** 625—634 (1977).
56. R. ARNEK, Arkiv Kemi **24,** 531—550 (1965).

Fordtíotta:
NAGYPÁL ISTVÁN

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 73—83.

FOSZFOLIPIDEK INTERMOLEKULÁRIS KÖLCSÖNHATÁSAINAK KVANTUMKÉMIAI ÉS SZEMIKLASSZIKUS MÓDSZEREKKEL TÖRTÉNŐ SZÁMÍTÁSA*

RAINER KRAHL

(Sektion Physik der Karl-Marx Universität Arbeitsgruppe Molekül-NMR, Leipzig, DDR)

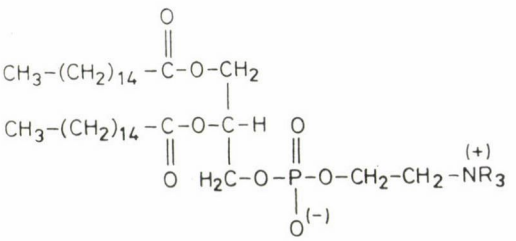
Érkezett 1979. január 23-án

Bevezetés

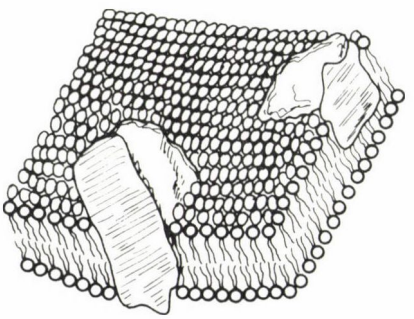
A foszfolipidek a biológiai membránok fontos alkotórészei. Egy ionos, vagy dipoláris csoportból és két zsírsavláncból épülnek fel (1. ábra).

A biomembránok szerkezetével kapcsolatos minden eddigi kutatás azt mutatta, hogy a foszfolipid molekulák kettősréteg felépítésűek. A proteinek vagy a két réteg közé épülnek be, vagy rétegesen körülveszik a molekulát (2. ábra).

A biológiai membránok működése szempontjából nagyon lényeges, hogy a kettősréteg szabad felszínének nagy része folyadékkristály állapotban van [1,2].



1. ábra. A foszfolipid molekulák tipikus szerkezete. R = H 1,2-dipalmitoil-sn-glicero-foszforil-etanolamin, R = CH_3 1,2-dipalmitoil-sn-glicero-foszforil-kolin



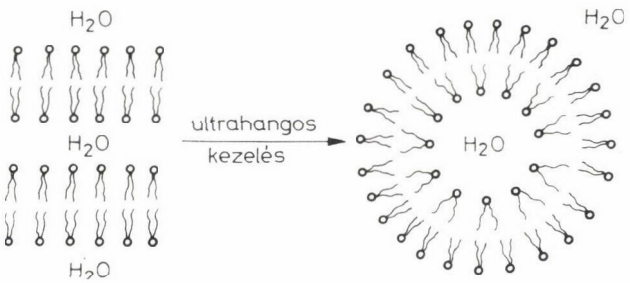
2. ábra. A biológiai membránok Singer—Nicolson-féle modellje

* Az MTA Anyag és Molekulaszerkezeti Albizottságának 1978. november 24-én tartott ülésén elhangzott előadás anyaga.

Nagyon érdekes az a kérdés, hogy a foszfolipidek fázisátmenete milyen összefüggésben van a membrán funkciójával, illetve hogy a fázisátmenet befolyásolja-e a membrán biológiai funkcióit? Ez utóbbinak akkor van jelentősége, ha a külső tényezők megváltozása (ionkoncentráció, biológiailag aktív molekulák jelenléte, pH érték) fázisátmenetet hozhat létre.

A biológiai membránok nagyon bonyolult rendszerek, ezért nagy jelentősége van a mesterséges membránok vizsgálatának. Fontos membránmodell például a foszfolipid-víz diszperzió [3, 4]. A kémiailag tiszta foszfolipidek fehér porok, amelyeknek molekulái vízben asszociálódnak. Az asszociátumok lemezes szerkezetűek, de ha a rendszert ultrahanggal sugározzuk be gömbszerkezetet kapunk (3. ábra).

Ha emeljük a foszfolipid-víz rendszer hőmérsékletét, fázisátalakulás következik be, és kialakul egy folyadékkristályos állapot. Az üreges gömbszerkezet ebből a szempontból nagyon kedvező, mert külső és belső felülettel is rendelkezik.



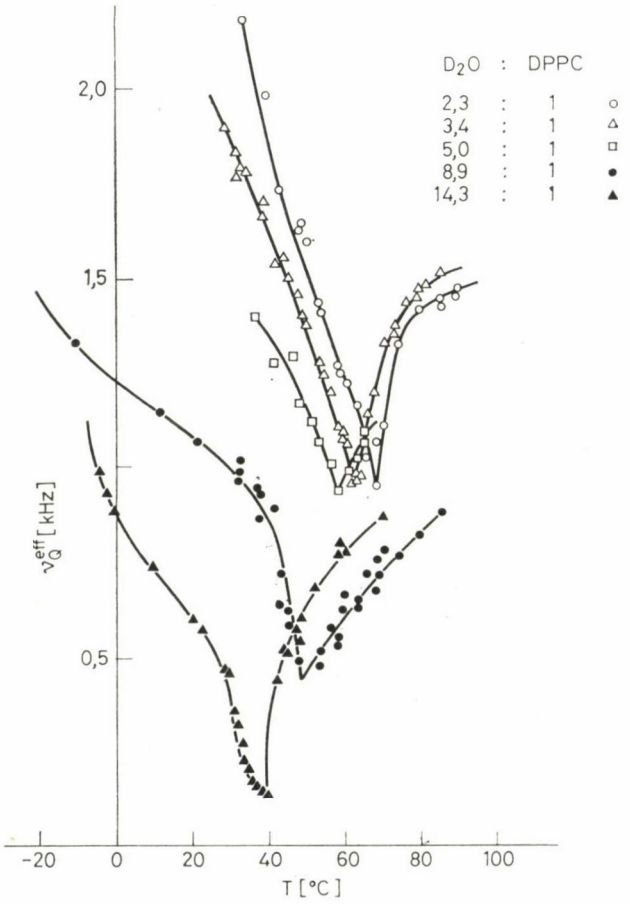
3. ábra. Foszfolipid-víz rendszer mint membránmodell. A lamelláris fázis ultrahang-kezelés hatására gömbszerkezetté alakul

1. táblázat

NMR vizsgálatok ^{1}H, ^{2}D, ^{13}C, ^{23}Na, ^{31}P	*ESR vizsgálatok*	*Kalorimetrikus vizsgálatok*
— fázisátmenetek		— fázisátmenetek
— foszfolipidek s környezetük kölcsönhatásai		— átalakulási entalpia
— konformáció		
— diffúziós folyamatok		
— fázisszeparáció jelensége		
	mesterséges és biológiai membránok foszfolipidek	
kvantumkémiai és szemiklasszikus elméleti számítások		molekuladinamikai számítások
— 0-1-6-12 potenciál függvények		
— PCILO, PCILOCC		
— szolvatációs energia		
— intra- és intermolekuláris kölcsönhatások		— alifás láncok
		— folyadékok (víz)
— konformáció		— foszfolipid—víz rendszer

Lipcsében a Marx Károly Egyetem Fizika Tanszékének Molekuláris NMR csoportjában a leírt membránmodellel kapcsolatban végzünk kutatásokat. Az 1. táblázatban mutatjuk be a jellemző fizikai mennyiségek és jelenségek tanulmányozására, és elméleti számolására szolgáló módszereinket.

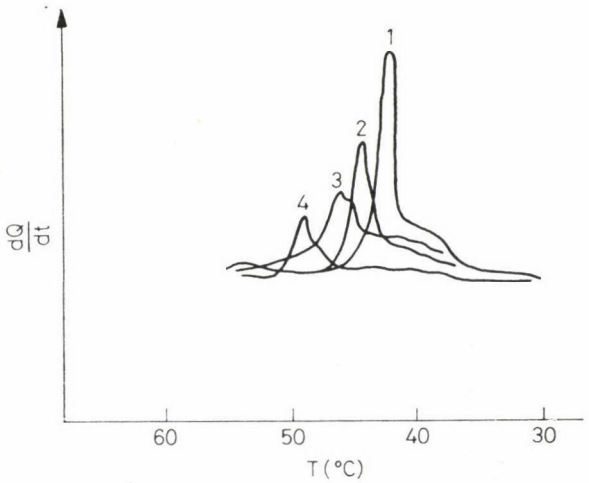
Egyik kísérletsorozatunk során a foszfolipidek fázisátalakulásának hőmérsékletfüggését vizsgáltuk a víz és a Pr^{3+} ion koncentrációjának függvényében. A 4. ábrán a ^2D—NMR-rel mért effektív kvadrupól-felhasadás (ν_Q^{eff}) hőmérséklettől és koncentrációtól való függését tüntették fel [5]. A fázisátmenet hőmérsékletén a kvadrupól-felhasadásnak minimuma van. A mérések azt mutatják, hogy a fázisátmenet hőmérséklete csökken a víz koncentrációjának növelésével, ami a következőképpen magyarázható. A foszfolipid molekulák aktuális szerkezetét a zsírsavláncok hidrofób kölcsönhatása és a poláris csoportok közötti kölcsönhatás szabja meg. A vízmolekulák erősen kötődnek



4. ábra. Az effektív kvadrupól-felhasadás (ν_Q^{eff}) változása a hőmérséklet és a vízkoncentráció függvényében

a foszfát-csoporthoz: öt vízmolekula totális kötési energiája 92 kcal mol^{-1} [6]. A poláris végcsoportok közötti kölcsönhatás ennek következtében gyengébb lesz.

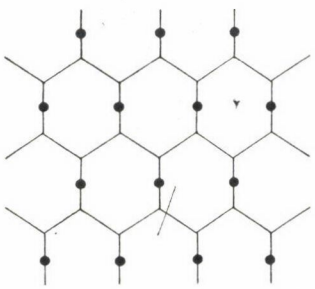
A kalorimetrikus mérések eredményei bizonyítják a Pr^{3+} ionok befolyását a fázisátmenet hőmérsékletére [7] (5. ábra). A Pr^{3+} koncentráció növelésével emelkedik az átmenet hőmérséklete. Ez a tény azzal magyarázható, hogy a Pr^{3+} ionok hozzáadása a foszfolipidek tömörebb szerkezetének kialakulását segíti elő.



5. ábra. Az ultrahanggal kezelt dipalmitoil-lecitin—víz rendszer fázisátmeneteinek mikrokalorimetriás kimutatása. A diszperzió mennyisége 130 mM, a$Pr(NO_3)_3$ mennyisége 0 mM (1), 5 mM (2), 10 mM (3), 22,5 mM (4)

Az előzőekben már említettük, hogy a foszfolipid molekulák vízben asszociátumokat képeznek, amelyek nagyrészt kettősréteg felépítésűek. Röntgendiffrakciós vizsgálatok azt bizonyítják, hogy a zsírsavláncok tengelyei hexagonális elrendezésűek [8, 9] (6. ábra).

A foszfolipid molekulák intramolekuláris kölcsönhatásai, és az ugyanazon, vagy a szomszédos rétegben elhelyezkedő foszlolipid- és vízmolekulákkal



6. ábra. A foszfolipid molekulák hexagonális elrendeződése

való intermolekuláris kölcsönhatások határozzák meg a kettősrétegben levő molekulák konformációját, és az egymásmelletti elhelyezkedésük miként jét.

Az izolált foszfolipid molekulák poláris részére vonatkozóan különféle kvantumkémiai számítások ismeretesek [10—15]. A foszforil-etanol-amin membránmodellel kapcsolatos számításaink során (1. ábra) az izolált molekulából indultunk ki, majd figyelembe vettük a végcsoportok síkrácson belüli intermolekuláris kölcsönhatásait.

Számítási módszerek

A kettősion felépítésű foszfolipid végcsoportok intra- és intermolekuláris kölcsönhatásainak számítására a Momany és munkatársai által javasolt paraméterekkel [16] felépített szemiklasszikus 0-1-6-12 atom-atom potenciálfügvényeket, és PCILOCC eljárást használtuk.

Az intra- és intermolekuláris kölcsönhatások energiája első közelítésben

$$E = 332{,}0 \underbrace{\sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}}_{\substack{\text{elektrosztatikus} \\ \text{kölcsönhatás}}} - \underbrace{\sum_{i<j} \left(\frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{d_{ij}}{r_{ij}^{12}} \right)}_{\substack{\text{diszperziós és} \\ \text{taszítási köl-} \\ \text{csönhatás}}},$$

ahol q_i és q_j a CNDO-APSG módszerrel számolt tiszta atomi töltéseket [14], r_{ij} pedig az i-edik és j-edik atom távolságát jelöli. A c_{ij} és d_{ij} paramétereket Scheraga szerint [18] a következő összefüggés alapján kaphatjuk meg:

$$c_{ij} = \frac{362{,}07\, \alpha_i \alpha_j}{\left(\frac{\alpha_i}{N_i}\right)^{1/2} + \left(\frac{\alpha_j}{N_j}\right)^{1/2}} \quad [\text{Kcal mól}^{-1}\ \text{Å}^6]$$

$$d_{ij} = \frac{1}{2} c_{ij} (R_{wii} + R_{wjj})^6 \quad [\text{Kcal mol}^{-1}\ \text{Å}^{12}]$$

Itt α_i az i-edik atom polarizálhatósága, N_i az effektív elektronok száma, R_{wii}-k a kristályokra vonatkozó adatokból meghatározott egyensúlyi távolságok [16] (2. táblázat). Az intermolekuláris 1-6-12 kölcsönhatásokat kiegészítettük az E^{tors} torziós potenciállal:

$$E^{\text{tors}} = \frac{1}{2} \sum_k U_0(k) \quad (1 - \cos 3f_k).$$

Az összegzés kiterjed az összes várható torziós szögre, U_0(C—C) = 2.8 Kcal mól^{-1} [19], U_0(O—C) = 0,8 Kcal mól^{-1} [20], U_0(O—P) = 3,0 Kcal mól^{-1}.

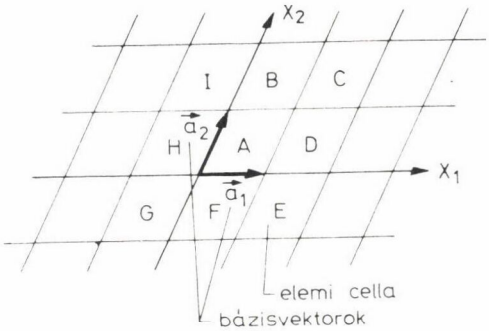
A PCILOCC módszer (*P*erturbative *C*onfigurational *I*nteraction using *L*ocalized *O*rbitals for *C*rystal *C*alculations) az ismert PCILO módszer kiter-

2. táblázat

A potenciálfüggvények módszerében alkalmazott atomi paraméterek

	Polarizálhatóság z_i[Å^3]	Az elektronok effektív száma N_i	Egyensúlyi távolságok R_{wii} [Å]
H	0,42	0,9	1,46
C	0,93	5,2	2,06
$N^{(+)}$	0,87	6,1	1,995
O	0,84	7,0	1,56
P	1,65	13,1	2,20

jesztése kétdimenziós, transzlációs szimmetriával rendelkező rendszerek alapállapotbeli energiájának a számítására [17] (7. ábra).



7. ábra. Kétdimenziós, transzlációs szimmetriával rendelkező rács felépítése

A számolás főbb lépései a következők:

i) N elemi cellából álló szupermolekula ($N \to \infty$) leírásával közelítjük a kristályt,

ii) kihasználjuk a transzlációs szimmetriából adódó integrálegyenlőségeket,

iii) meghatározzuk az egy elemi cellára eső energiát

$$E_{ec} = \frac{1}{N} E_{tot},$$

amit függetlennek tekintünk az elemi cellák számától, N-től.

Az egy elemi cellára jutó stabilizációs energia:

$$E_{st} = E_{ec} - E_{izo},$$

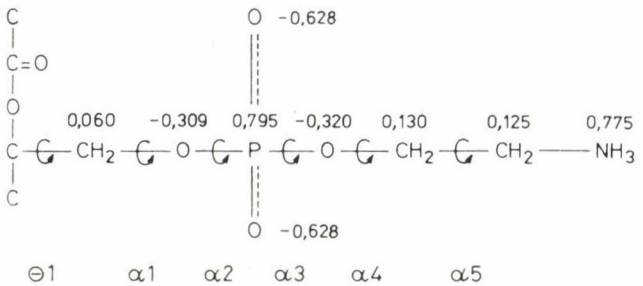
ahol E_{izo} az izolált elemi cella enregiája.

A konkrét számítások során csak a szomszédos elemi cellák között fellépő kölcsönhatásokat vesszük figyelembe. Ebben a közelítésben is legalább négy egymás után következő cella kölcsönhatását (A—B, A—C, A—D és A—E) kell kiszámolnunk. A transzlációs szimmetria, a rácsos felépítés az integrálok ekvivalenciájában jelentkezik. A PCILOCC módszerben az integrálok paraméterei megegyeznek a CNDO/2 módszerben használatos értékekkel.

A PCILOCC módszert próbaképpen az egydimenziós H_2O és HF láncokra alkalmaztuk [21], és nagyon bíztató eredményeket kaptunk. A membránokkal kapcsolatos vizsgálataink során a módszert a kétdimenziós rétegrácsos felépítésű foszfolipidek végcsoportjai alapállapotbeli energiájának kiszámítására használtuk fel.

Geometria

Az L-glicero-foszforil-etanol-amin végcsoportjai inter- és intramolekuláris kölcsönhatási energiáját, valamint a torziós potenciálokat a 0-1-6-12 potenciálfüggvényekkel (O = torziós potenciál) számítottuk a 8. ábrán fel-



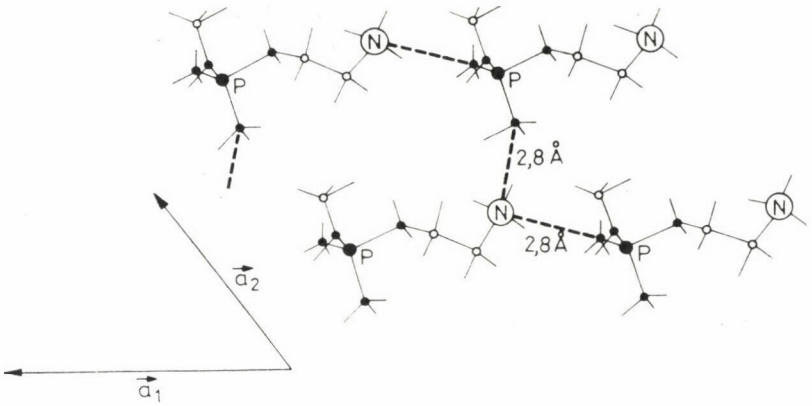
8. ábra. A glicero-foszforil-etanol-amin végcsoport szerkezete; a CNDO-APSG számítások alapján meghatározott atomi töltéssűrűségek

tüntetett töltéssűrűség adatok felhasználásával. PCILO számításokat végeztünk a metil-foszforil-etanol-amin fragmensre is. A kötéshosszakat, a kötési és torziós szögeket, valamint a glicerid csoport geometriáját röntgenkrisztallográfiás adatokból vettük [9]. A rácsvektorokra a következő kifejezéseket kaptuk (9. ábra):

$$\vec{a_1} = \overrightarrow{(0,0)\,(-7.77,\,0)}\,,$$

$$\vec{a_2} = \overrightarrow{(0,0)\,(-3.85,\,!.0)}\,.$$

Ezen vektorok felhasználásával a dilauril-foszfatidil-etanol-amin egykristály elemi cella paraméterei jól reprodukálhatók [8]. A potenciálfüggvények módszerével, hat szomszédos molekulát figyelembe véve, kiszámítottuk a centrális molekula 0-1-6-12 intramolekuláris, és 1-6-12 intermolekuláris kölcsönhatási energiáját.



9. ábra. A metil-foszforil-etanol-amin röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott szerkezete

Eredmények, diszkusszió

Az energiát a potenciális függvények módszerével a $\vartheta 1$, $\alpha 1 \ldots \alpha 5$ torziós szögek függvényében számítottuk ki. A torziós szögeket Sundaralingam [22] cikkében megadott elvek alapján jelöltük. A ϑ, $\alpha 2$ és $\alpha 3$ értékeit 60° (g^+), 180° (tr) és 300° (g^-) konstansnak vettük, az összes lehetséges permutációban, és az $\alpha 4$ és $\alpha 5$ függvényében 20°-onként kiszámítottuk a kétdimenziós ener-

3.

A PCILO számítások alapján és potenciálfüggvények módszerével

	A torziós szögek						
1	65	53	50	53	50	70	54
$\alpha 1$	206	204	209	194	195	195	191
$\alpha 2$	58	75	73	61	61	200	326
$\alpha 3$	66	75	75	171	169	183	190
$\alpha 4$	105	106	86	291	255	300	114
$\alpha 5$	67	314	67	311	52	313	308
$\Delta E^{*,**}$		7	11	7	7	18	15
E_{uc} — 74 000*	—923	—915		—914	—915	—902	—910
E_{isu} — 74 000*	—887	—898		—893	—896		—901
E_{st}**	— 36.3	— 17.5		— 21,1	— 18,6		— 8,4

* Az energia adatok Kcal $mól^{-1}$ egységekben.
** E a globális minimumra vonatkoztatott energiatartalom.

giadiagramot. α1 értékét állandónak tételeztük fel, a röntgendiffrakcióval kapott 206° értéket használtuk. A torziós szögek függvényében kapott minimumot a gradiens módszer felhasználásával tovább optimalizáltuk. A globális minimum feletti 0—15 Kcal $mól^{-1}$ intervallumban kapott eredményeinket a 3. táblázatban adjuk meg. A PCILO és PCILOCC számítások során a legstabilabb konformációk α2 . . . α5 torziós szögeit használtuk fel. A monomerre és az elemi cellára kapott energiákat, valamint a stabilizációs energiát a 2. táblázat utolsó sorában tüntettük fel.

Az eredmények alapján a következőket állapíthatjuk meg: a C1—C2, O11—P és P—O12 kötések körüli α1, α2 és α3 torziós szögek a (+)szinklinális, anti-periplanáris és a (−) szinklinális konformációk által megengedett tartományba esnek. Az α2/α3 = gauche$^+$/gauche$^-$ konformáció sztérikus gátlás miatt nem jöhet létre. Az O11—C11 és C11—C12 kötések körüli α4 és α5 torziós szögek értéke csak viszonylag szűk tartományban változhat. Megvizsgálva a lehetséges α4 és α5 értékeket azt találjuk, hogy két konformer létezik, amely egymásnak tükörképe.

A röntgenadatok alapján meghatározható konformáció a PCILOCC számítások legstabilabb konformációjának felel meg. A nagy stabilitás intermolekuláris kölcsönhatásoknak, elsősorban az erős hidrogén-híd kötéseknek tudható be.

A PCILO számítások azt mutatják, hogy az izolált molekuláknak léteznek olyan konformerei, amelyek stabilabbak a röntgendiffrakciós adatokból

táblázat

meghatározható lokális energia-minimumokhoz tartozó torziós szögek

értékei (fokokban)							
55	197	166	170	170	214	293	289
204	152	198	188	190	167	170	162
300	129	170	160	166	171	63	69
296	71	93	185	186	323	63	72
173	124	110	298	257	294	164	255
309	308	36	312	43	305	60	300
14	11	14	8	11	3	0	1
					−911	−914 −887 − 26,8	−916

meghatározható konformereknél, de ezekben az esetekben az intermolekuláris kölcsönhatások kialakulására kisebb a lehetőség.

A potenciálfüggvények segítségével és a PCILOCC módszerrel számolt energiák közötti különbséget az okozza hogy az előbbiben a hidrogénkötések potenciálfüggvényei explicite nem szerepelnek.

Számításaink eredményeit nemcsak a dilauril-foszfatidil-etanol-amin-acetát egykristályára vonatkozó diffrakciós adatokkal vetettük össze, hanem a lemezes foszfolipidek NMR adataival is. Szelektíven deuterizált dipalmitil-foszfatidil-etanol-amin csoport ^2D kvadrupól csatolási állandójának értékét Seelig és Gally olyan modell alapján tudta megmagyarázni [13], amelyben az etanol-amin csoport a kettősréteg felületére merőleges tengely körüli rotációban vesz részt. Ennek következtében gyors átmenetek valósulnak meg a két enantiomer konformáció között. A ^{31}P NMR jel alakja valóban arra utal, hogy a végcsoport a réteg síkjának normálisa körül gyorsan forog, ezáltal az egyes konformerekhez tartozó ^{31}P eltolódási tenzorok átlagolódnak.

Eredményeink alapján megállapíthatjuk, hogy a konformerek két csoportba sorolhatók, amelyek az etanol-amin csoport szempontjából egymásnak enantiomerjei. A C1—C2 és O11—P kötések körüli három energetikailag kedvező helyzet azt eredményezi, hogy ha $\alpha 1$ anti-periplanáris konformációnak felel meg, akkor a végcsoport többé-kevésbé egyenletesen forog a réteg síkjának normálisa körül. Röntgenvizsgálatok azt mutatják, hogy tömör glicerid-fragmens esetén a C1—C2 kötés valóban közel merőleges a réteg síkjára.

Összefoglalva tapasztalatinkat: a PCILOCC és a potenciálfüggvények módszere olyan eredményeket szolgáltat, amelyek jó egyezést mutatnak a kísérleti adatokkal. Mindkét módszer lehetővé tesz olyan modellvegyületekre végzett számolásokat, amelyek segítségével a kísérleti tapasztalatokat molekuláris szinten tudjuk értelmezni.

Összefoglalás

Az ismert PCILO módszert kiterjesztették kétdimenziós, transzlációs szimmetriával rendelkező rendszerek alapállapotú energiájának számítására.

Az új ún. PCILOCC eljárással és a szemiempirikus potenciál függvények módszerével kapott eredmények alapján lehetőség van a biológiai membránokra vonatkozó néhány kísérleti eredmény molekuláris szinten való értelmezésére.

Summary

The well known and widely used PCILO method has been extended to two-dimensional periodic systems. By this new method the ground state energy of some model systems of biological membranes is available and the results combined with semiclassical potencial approximations give a reasonable theoretical background for a molecular level explanation of some experimental results.

IRODALOM

1. Linden, C. D., Wright, K. K., McConnel, H. M., Fox, C. F., Proc. Nat. Acad. Sci. USA 70 (1973) 2271.
2. Trauble, H., Eibl, H. J., Haynes, D. H., Chem. Phys. Lipids 7 (1971) 324—335.
3. Chapman, D., In: Chapman, D., Wallach, D. F. H. (eds.), Biological membranes, Vol. 2. London, New York, Academic Press 1973.
4. Lee, A. G., Birdsall, N. J. M., Metcalfe, J. C., In: Methods in membrane biology, Vol. 2. 1974, 1—156.
5. Gawrisch, K., Arnold, K., Gottwald, T., Klose, G., Volke, F., Közlés alatt.
6. Frischleder, H., Gleichmann, S., Krahl, R., Chem. Phys. Lipids 19 (1977) 144.
7. Arnold, K., Gründer, W., Gölder, R., Hofmann, A., Z. phys. Chem. Leipzig 256 (1975) 522.
8. Hitchcook, P. B., Mason, R., Thomas, K. M., Shipley, G. G., Proc. Nat. Acad. Sci. USA 71 (1974) 3036.
9. Elder, M., Hitchcook, P. B., Mason, R., Shipley, G. G., Proc. Roy. Soc. London A 354 (1977) 157.
10. Gupta, S. P., Govil, G., FEBS Letters 27 (1972) 68.
11. Pullman, B., Berthod, H., Gresh, N., FEBS Letters 53 (1975) 199.
12. Pullman, B., Saran, A., Int. J. Quant. Chem., Quantum Biology Symp. 2 (1975) 71.
13. Pullman, B. (Ed.), Environmental Effects on Molecular Structure and Properties, Reidel Publ. Comp. Dordrecht-Holland (1976), 55—80.
14. Peinel, G., Chem. Phys. Lipids 14 (1975) 268.
15. Weller, T., Frischleder, H., Chem. Phys. Lipids 15 (1975) 5.
16. Momany, F. A., Carrulhers, L. M., Mc Guire, R. F., Scheraga, H. A., J. Phys. Chem. 78 (1974) 1595.
17. Lochmann, R., Int. J. Quant. Chem. 10 (1976) 901.
18. Scheraga, H. A., Adv. Phys. Org. Chem. 6 (1968) 103.
19. Scott, R. A., Scheraga, H. A., J. Chem. Phys. 45 (1966) 2091.
20. Mason, E. A., Kreevoy, M. M., J. Amer. Chem. Soc. 20 (1955) 5808.
21. Lochmann, R., Int. J. Quant. Chem. 12 (1977) 851.
22. Sundaralingam, M., Biopolymers 7 (1969) 821.
23. Seelig, J., Gally, H.-U., Biochemistry 15 (1976) 5199.

Fordította:
Császár Pál

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 85—100.

HEXAFLUOROSZILIKÁTOK SEGÍTSÉGÉVEL LÉTREHOZHATÓ SZILÁRD FÁZISÚ REAKCIÓK, ÉS A SZILÁRD TESTEKBEN TÖRTÉNŐ DIFFÚZIÓ KÉRDÉSE

LOTHAR KOLDITZ

Érkezett 1979. január 25-én

A szilárd fázisú reakciók

A szilárd fázisok részvételével megvalósuló kémiai reakciók mindig a szilárd fázisban végbemenő anyagtranszporttal kapcsolatosak. Az ilyen reakciók tanulmányozása során a végtermékek azonosítása már egyszerű vizsgálatokkal is lehetséges, de az átalakulás teljes megértéséhez tisztázni kell a reakció mechanizmusát is, azonosítani kell a szilárd fázisban vándorló részecskéket és tisztázni a környezetükkel való kölcsönhatásukat. Ezeknek a problémáknak a gyakorlati jelentőségét igen gyakran lebecsülik. Az azonban nyilvánvaló, hogy az olyan átalakulások során, amelyekben egy szilárd fázis is részt vesz, a szilárd fázisú reakciók törvényei is érvényesülnek. Ebből a szempontból teljesen mindegy, hogy a reakcióban csak szilárd fázisok vesznek-e részt, vagy folyadékok és gázok is. A mechanikai igénybevételnek kitett szerkezeti anyagok és szerszámok töréseivel és kifáradásával kapcsolatos folyamatok szilárd fázisban végbemenő átrendeződésre azaz egy sajátos kémiai reakcióra vezethetők vissza. A szilárd anyagok aprítását és őrlését nemcsak tisztán mechanikai szempontból kell vizsgálni, hiszen ezen folyamatokban a törési felületek aktív állapot fellépése miatt a szilárd fázisú reakciók is szerepet játszanak. A különféle építőanyagok utókezelése, az elektronikus alkatrészek — szigetelők, félvezetők — „kopása", a szilárd katalizátorok átalakulásai és végül a szilárd ásványi anyagok feldolgozása mind fontos gyakorlati példái a szilárd fázisú reakcióknak.

Azt, hogy szilárd testek közvetlenül is reagálhatnak egymással csupán századunk elején fedezték fel. HEDVALL [1], aki 1912-től kezdve a szilikátos és oxidos rendszerek kölcsönhatásait vizsgálta, megállapította, hogy szilárd fázisok között közvetlen reakciók is megvalósulhatnak, még meglepően alacsony hőmérsékleten is. Szilárd fázisú reakciókat azonban már jóval előbb is felhasználtak különböző színezékek (Rinman-zöld, Thenard-kék, ultramarin) és a cement előállításánál, a mészégetésnél és az ércek feldolgozása során. 1910-ben COBB a $CaCO_3$, $CaSO_4$, SiO_2 és Al_2O_3 közötti reakciókat tanulmányozva [2] arra a következtetésre jutott, hogy az átalakulás lényegében „egy kvázigőzállapotú filmrétegben" történik meg. A szilárd fázis szerinte nem reakció-

képes. Ennek az általánosan elterjedt nézetnek a kialakulása egy ARISZTOTELÉSZre visszavezetett dogmával kapcsolatos, amely szerint: „Corpora non agunt, nisi fluida." — vagyis: a szilárd testek nem reakcióképesek, csupán a folyékonyak.

A szilárd fázisban lejátszódó reakciókat a szilárd testet alkotó részecskék vándorlása, diffúziója teszi lehetővé. Az ilyen diffúziós folyamatokat a reális szilárd testek felépítésének ismeretében érthetjük meg. A reális szilárd testek sohasem alkotnak tökéletes kristályt, hanem bennük mindig előfordulnak különféle hibahelyek is. Schottky-féle hibahelyeknek a be nem töltött rácspontokat (vakanciák) nevezzük, az üres kation-, illetve anion-pozíciókat. A Frenkel-féle kristályhibák viszont abból származnak, hogy a részecskék beépülhetnek olyan rácspontok közötti helyekre is (intersticiálisan), amelyek ideális szerkezet esetén betöltetlenek lennének. A szilárd fázisú reakciókért felelős diffúziós folyamatok kristályhibák kialakulása nélkül nem valósulhatnak meg.

Az egyszerű ionokból felépülő kristályokban végbemenő reakciók ionok diffúziójára vezethetők vissza. A

$$2\,CuI + Ag_2S = 2\,AgI + Cu_2S$$

reakciók során a viszonylag nagyméretű I^- és S^{2-} ionokból felépülő anionrácsok lényegileg változatlanok maradnak, míg a kisméretű kationok egymással szemben vándorolnak. A karbonátok, szilikátok, foszfátok és szulfátok oxidokkal való reakciójára ez az egyszerű modell már nem alkalmazható, hanem egész sor feltételezést kell tenni, hogy a C, Si, P és S atomok vándorlását meg tudjuk magyarázni. A nagy töltésszámú ionok vándorlása csak megfelelően nagy aktiválási energia biztosítása esetén lenne lehetséges. A reakció során változatlanul megmaradó oxigénváz feltételezése, amely az atomokat (ionokat) reprezentáló gömbök legszorosabb illeszkedésének elvével összeegyeztethető, a spinellek reakciói esetében még reális lehet, de az előbb említett rendszerekben aligha elképzelhető. Ha egy reakcióba lépő szilárd anyag erős kovalens kötéseket tartalmaz mindig alaposan meg kell vizsgálni, hogy az adott szerkezetben egyszerű ionok vándorlása elképzelhető-e, vagy inkább atomcsoportok elmozdulásának a feltételezése szükséges.

Atomcsoportok szilárd testekben történő vándorlásának problémája

HEDVALL sok vizsgálatával kapcsolatban feltételezte a szilárd test atomcsoportjainak helycseréjét, anélkül, hogy a jelenséget egyértelműen bizonyította volna. Az atomcsoportok vándorlását azzal a megfigyeléssel hozta kapcsolatba, hogy a karbonátok, szulfátok, foszfátok és szilikátok kalcium-,

stroncium- és báriumoxiddal való reakciója során a reakció hőmérséklete az oxid anyagi minőségének a függvénye és nem függ a reagáló só (karbonát stb.) kationjától vagy anionjától. Az 1. táblázatban HEDVALL adatai alapján néhány, az előbb említett típusú reakció hőmérsékleti adatait adjuk meg.

1. táblázat

*Karbonátok, szulfátok, foszfátok és szilikátok alkáliföldfém oxidokkal való reakciójának hőmérséklete**

		A reakció hőmérséklete (°C)		
		BaO	SrO	CaO
Karbonátok	$SrCO_3$	395	—	—
	$CaCO_3$	345	465	—
	$MgCO_3$	345	455	525
Szulfátok	$SrSO_4$	370	—	—
	$CaSO_4$	370	450	—
	$MgSO_4$	370	440	540
	$ZnSO_4$	340	425	520
	$CuSO_4$	345	420	515
Foszfátok	$Sr_3(PO_4)_2$	350	—	—
	$Ca_3(PO_4)_2$	340	450	—
	$Pb_3(PO_4)_2$	335	455	525
	$Co_3(PO_4)_2$	355	465	520
	$CrPO_4$	340	465	515
Szilikátok	$CaSiO_3$ (Wollastonit)	355	455	—
	$MgSiO_3$ (Enstatit)	355	455	560
	$MnSiO_3$ (Rhodonit)	355	465	565
	Al_2SiO_5 (Sillimanit)	355	430	530

* J. A. HEDVALL, Einführung in die Festkörperchemie, F. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1952, S. 172.

A reakcióhőmérséklet CaO esetében 515 °C és 565 °C, SrO esetében 420 °C és 465 °C, BaO esetében pedig 345 °C és 395 °C közötti értékű. HEDVALL feltételezése szerint az említett reakciók során semleges atomcsoportok vándorolnak a reagáló sókból az oxidokba. A szulfátok esetében például [3] a szulfát egy sajátos „predisszociációját" feltételezi, majd a keletkező SO_3 csoportoknak az oxidba történő diffúziójával jönnek létre a végtermékek:

$$BaO + CuO \cdot SO_3 - BaO \cdot SO_3 + CuO$$

A PbO és SiO_2 közötti reakció értelmezése érdekében WAGNER Pb^{2+} és Si^{4+} ionok ellentétes irányú diffúzióját tételezte fel. Ezt az elképzelést HEDVALL egyik tanítványa, JAGITSCH vezetőképességi mérések eredményei alapján cáfolta meg [4]. A mérési eredmények PbO csoportok vándorlását bizonyították és kizárták az ionvezetés lehetőségét. Nem lehet feltételezni a gázfázison keresztül megvalósuló oxigéncserét sem, mivel ekkor Pb^{2+} ionok diffúziója és elektronvándorlás is szükségszerűen lejátszódna.

Amit az említett sók reakcióival kapcsolatban az atomcsoportok vándorlásáról mondtunk értelemszerűen érvényes a hexafluoroszilikátokkal kapcsolatos reakciókra is. Könnyen belátható, hogy az Si^{4+} ionok kilépése az SiF_6^{2-} oktaéderekből és a visszamaradó F-ligandumok leszakadása, azaz az Si^{4+} és F^- ionok egymástól független vándorlása, nem tételezhető fel.

A hexafluoroszilikátok hibahelyei és a termikus bomlás közötti kapcsolat

A K_2SiF_6 reális kristályaiban fellépő hibahelyekre vonatkozóan a következőket mondhatjuk. A K^+ ionokkal kapcsolatban Schottky- és Frenkel-féle hibahelyek egyaránt elképzelhetők. Azonban az, hogy egy nagyméretű SiF^--ion egy rácsközi helyre épüljön be, nagyon valószínűtlen.

Egy adott rácspontból azonban egy egész SiF_6^{2-} ion hiányozhat, és ezzel egy Schottky-féle vakancia jön létre. Az is lehetséges, hogy csupán az SiF_6^{2-} oktaéder egyik lapjának megfelelő SiF_4 csoport hiányzik.

Vizsgáljuk meg közelebbről a hexafluoroszilikátok termikus bomlásának mechanizmusát. Az egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy az A_2SiF_6 összetételű hexafluoroszilikát (A = K, NH_4, Rb, Cs, Tl) köbös antifluorit szerkezetű. A termikus bomlás során, az

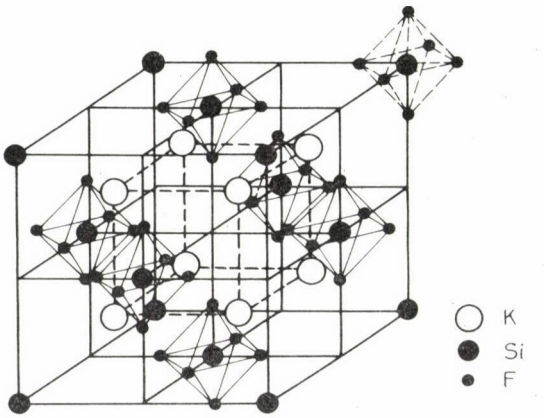
$$A_2SiF_6 = 2\,AF + SiF_4$$

egyenlet értelmében, a megfelelő fluorid és SiF_4 keletkezik. A bomlás persze lényegesen bonyolultabb, különböző köztitermékeken keresztül valósul meg. A bomlási hőmérséklet nagymértékben függ a gáztérben levő SiF_4 parciális nyomástól, mivel a SiF_4 a keletkező fluoridokkal a köztitermékekkel reagálva, a visszaalakulást teszi lehetővé.

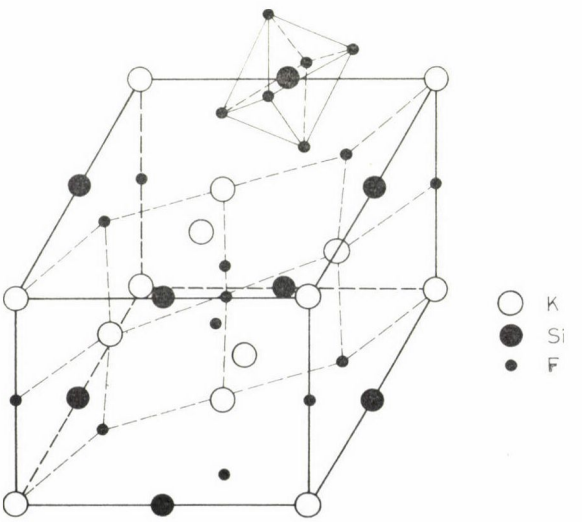
A köbös szerkezetű hexafluoroszilikátok bomlását a K_2SiF_6 példáján mutatjuk be. A termékek SiF_4-dal való, már említett reakciója miatt, a bomlási hőmérséklet a minta mennyiségétől, térkitöltésétől és elrendeződésétől is függ. Vékony rétegben a bomlás alacsonyabb hőmérsékleten következik be, mint vastagabb, kompaktabb minta esetében. Vékony rétegben a K_2SiF_6 bomlása 400 °C körüli hőmérsékleten kezdődik el. Kb. 450 °C-tól kezdődően egy tetragonális szerkezetű termék alakul ki, amelyet röntgendiffrakciós módszerekkel mutathatunk ki. A tetragonális szerkezetet a K_3SiF_7 közti-

termékhez rendelhetjük. A K_2SiF_6 szerkezetét (1. ábra) KETELAAR [5], majd később COX és SHARPE [6] állapította meg, a K_3SiF_7 felépítése pedig megfelel az $(NH_4)_3SiF_7$ szerkezetének, amelyet HOARD és WILLIAMS [7] határozott meg (2. ábra). Porfelvételekből DEADMORE és BRADLEY [8] azt is megállapította, hogy a K_3SiF_7 anionváza SiF_6^{2-} és F^- ionokból épül fel.

A K_2SiF_6 és természetesen a K_3SiF_7 bomlásával kapcsolatban felmerül a kérdés, hogy a bomlás során a SiF_6^{2-}-oktaéderk mely fluorid ligandumai maradnak a rácsban, és melyek fogják a SiF_4 alakban a szilárd fázist elhagyni.



1. ábra. A K_2SiF_6 szerkezete. Az áttekinthetőség érdekében a sarokpozícióban levő oktaéderekhez tartozó fluoridokat nem tüntettük fel

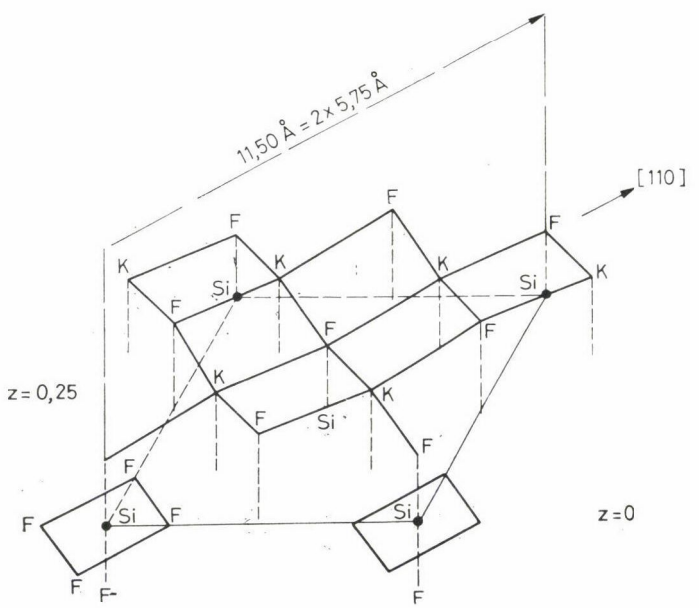


2. ábra. A K_3SiF_7 vázlatos szerkezete [4]

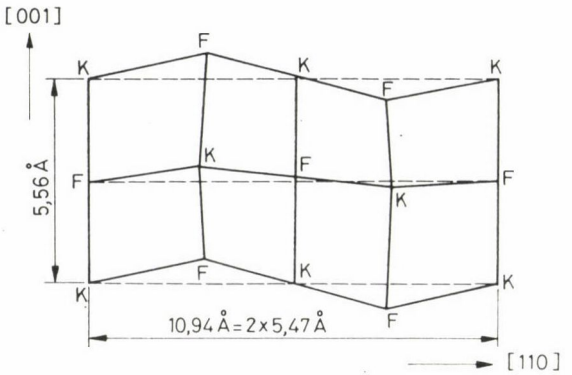
Ha összehasonlítjuk a K- és F-pozíciókat a kiindulási és köztitermékekben, valamint a végtermékként kapott KF-ban, akkor azt kapjuk, hogy mind a K_2SiF_6-ban, mind a K_3SiF_7-ben az SiF_6 oktaéderek ellentétes csúcsain levő fluorid-ligandumok azok, amelyeknek helyzete leginkább egybeesik a KF-ban levő fluorid pozíciókkal.

Az antifluorit szerkezetű K_2SiF_6-ban az [100] és [110] irányokban, $z = 0{,}25$ és $z = 0{,}75$ magasságban hajlított K—F—K kötések jelölhetők ki, amelyek alapján a szerkezet a következőképpen is felfogható: az adott magasságokban a kissé deformált KF-síkok közrefogják a planáris SiF_4 csoportokat (3. ábra). Két szomszédos KF sík fluoratomjai egészítik ki SiF_6^{2-} oktaéderré az SiF_4 alapsíkokat. A K_3SiF_6 szerkezetében hasonló KF-síkok találhatók (4. ábra), míg a KF-ban található elrendezés az 5. ábrán látható. A megegyezések alapján kimondhatjuk azt a sejtést, hogy a K_2SiF_6 és K_3SiF_7 termikus bomlása során lényegében az SiF_2^6-oktaéderek alapsíkját képező SiF_4 egységek lehasadása következik be.

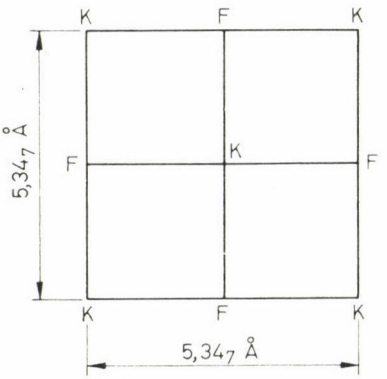
Könnyen látható, hogy a végtermékek szerkezete lényegesen befolyásolja a szilárd fázisok közötti reakciók lefutását. A Tl_2SiF_6 bomlása, mely 300 °C felett kezdődik, alátámasztja a hexafluoroszilikátok bomlására vonatkozó feltevéseket. Ebben az esetben is kimutatható a Tl_2SiF_7 köztitermék. 350 °C-on történő 5 órás melegítés során mintegy 6% Tl_3SiF_7 és 19% TlF keletkezik az el nem bomló Tl_2SiF_6 mellett. 400 °C-on a bomlás gyorsan végbemegy és TlF ömledéket kapunk. A Tl_3SiF_7 és TlF között a röntgendiffrakciós vizsgálatok szerint egy újabb köztitermék keletkezésével kell számolnunk.



3. ábra. A K_2SiF_6 szerkezetének egy részlete. A [001], $z = 0$ sík szimmetriasík



4. ábra. A K_3SiF_7-ben megfigyelhető K—F síkok



5. ábra. A KF szerkezete

A Tl_2SiF_6 éppúgy antifluorit szerkezetű mint a K_2SiF_6. A Tl_2SiF_7 azonban a káliumvegyülettől eltérően pszeudorombos, ami nyilvánvalóan azzal van összefüggésben, hogy a TlF és KF-től eltérően nem köbös, hanem rombos szerkezetű. A Tl_3SiF_7-ben kialakuló K- és F-pozíciók közelítenek a TlF-szerkezethez, ezért lesz a köztitermék is pszeudorombos felépítésű. Meg kell még jegyezni, hogy a HOARD és WILLIAMS [7] által vizsgált $(NH_4)_3SiF_7$ vegyületet nem az $(NH_4)_2SiF_6$ bomlásával állították elő, hanem a hexafluoroszilikát és NH_4F reakciójával. Az $(NH_4)_2SiF_6$ DTA-görbéje alapján FREEMANN és HOGAN [9] egy 275 °C hőmérsékleten fellépő endoterm folyamatot fedezett fel. A TG-görbe szerint folyamatos súlyveszteség lép fel, amelyet csak az $(NH_4)_2SiF_6$ szublimációjával tudtak magyarázni.

Az AF/A_2SiF_6 rendszerek tanulmányozása során MOSHNENKO, DELIMARSKI és TSCHERNOV [10] a K_3SiF_7-ot, TSCHERNOV és MOSHNENKO [11] pedig az Rb_3SiF_7 és Cs_3SiF_7 vegyületeket állította elő, amelyeket mi is izoláltunk. Ezen anyagoknak a krisztallográfiai adatait és az előállításuk hőmérsékletét a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat

A A_3SiF_7 típusú vegyületek krisztallográfiás adatai. Kristályrendszer: tetragonális

	a_0 [Å]	c_0 [Å]	Az előállítás hőmérséklete (°C)
K_3SiF_7[a]	7,74	5,56	450—800 °C
$[NH_4]_3SiF_7$[b]	8,04	5,84	termikus bomlással nem állítható elő
Rb_3SiF_7[c]	7,96	5,82	600—850 °C
Cs_3SiF_7[c]	8,28	6,16	>600 °C

[a] Vgl. [4].
[b] Vgl. [3].
[c] Saját kísérlet eredménye.

A bomlás során keletkező aktív fázis

A szilárd fázisú reakciókra nemcsak a részecskék vándorlása a jellemző, hanem az átalakulás gyakran aktív fázisok kialakulása is. A K_2SiF_6 bomlása során, mielőtt még a K_3SiF_7 fázis létrejönne, az SiF_4 részleges eltávozása miatt egy erősen torzult K_2SiF_6 szerkezetnek kell fellépnie. A röntgendiagram alapján sem KF, sem K_3SiF_7 ekkkor még nem mutatható ki. Az átmenetileg kialakuló K_3SiF_7 további bomlásakor hasonló „zavarhelyek" alakulnak ki, amelyet aktív KF-komponensként írhatunk le. Ez az aktív KF azonban röntgendiffrakciós módszerrel nem azonosítható a KF-dal.

Az aktív zónákban uralkodó viszonyok vizsgálata céljából tanulmányoztuk a hexafluoroszilikátok és $CHCl_3$ között megvalósuló kicserélődési reakciót. Ha 400—550 °C-on kloroformgőzöket vezetünk K_2SiF_6 por fölött, akkor a kicserélődési reakció következtében $CHCl_2F$ és $CHClF_2$ képződik. Amint a 3. táblázatban megadott adatok is bizonyítják, az adott hőmérséklet intervallumban a K_2SiF_6 és $CHCl_3$ közötti kicserélődési reakció lényegesen tökéletesebb, mintha szilárd fázisként KF-ot használunk. A szilárd reakciótermék KCl-ot, és át nem alakult K_2SiF_6-ot tartalmaz. A kicserélődés K_3SiF_7-dal is végbemegy, gyakorlatilag ugyanolyan sebességgel, mint a K_2SiF_6 esetében. A cserebomlás után a szilárd fázisban ekkor KCl-ot és K_3SiF_7-dot mutathatunk ki.

3. táblázat

A kloroform átalakulása különböző szilárd anyagokkal való reakciója során, 440 °C hőmérsékleten
Reakcióidő 2 óra. A kloroformgőzöket Pt-tégelyben elhelyezett szilárd anyag fölé vezettük

Szilárd anyag	KF	K_2SiF_6	K_3SiF_7
Tömeg-% R 21	1,3	5,1	4,9

Amint azt megállapítottuk az SiF_4 KF-dal K_3SiF_7 illetve K_2SiF_6 keletkezése közben reagál, miközben szintén keletkeznek aktív KF zónák is. Mindezek után az is lehetséges, hogy KF és K_2SiF_5 keverékét késztessük kicserélődésre. A 4. táblázatban megadott adatok jellemzőek erre a reakcióra. A keletkező KCl mennyiségből arra következtethetünk, hogy a keverék KF-tartalmának részvétele a reakcióban nagyobb mértékű, mint a tiszta KF esetében volt.

4. táblázat

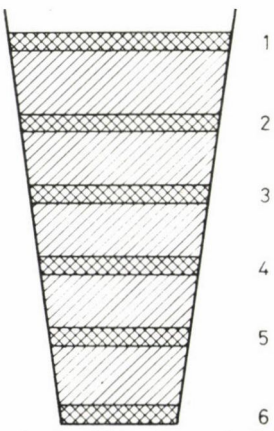
A kloroform átalakulása különböző mólarányú K_2SiF_6: KF keverékkel való reakció során
A reakció körülményei megegyeznek a 3. táblázatban leírtakkal

Mólarány a keverékben	1 : 1	1 : 2	1 : 4	1 : 20
Tömeg-% R 21	5,6	10,2	12,9	5,7

Az aktív KF komponens röntgenografiás kimutatása

Egy kb. 15 g K_2SiF_6-ot tartalmazó Pt-tégelyt melegítünk 3 napon keresztül 500 °C-on. A kapott szilárd anyag különböző helyeiről (6. ábra) vett mintákat vizsgáltuk röntgenográfiás módszerekkel. Az 5. táblázatban adtuk meg a minták K_3SiF_7 tartalmát és a $d = 4{,}07$ Å-höz tartozó diffrakciós vonal intenzitását. Amint azt számos egyéb vizsgálat is bizonyítja, a vonal intenzitása nem hozható közvetlen relációba a K_3SiF_7 tartalommal.

A krisztoballit fő vonala $d = 4.08$ Å-nél lép fel, viszont a többi, krisztoballitra jellemző vonal hiányzik. Ezenkívül a vonal intenzitása a tégely aljáról vett mintában a legnagyobb, aminek a magyarázata az, hogy a nedvesség hatását és az ezzel kapcsolatos krisztoballit képződést nem lehet számításba venni. Intenzitásszámítások alapján [12] ezt a vonalat inkább azon K—F



6. ábra. A minta réteges felosztása a tégelykísérletek során

5. táblázat

A tégelykísérlet során elkülönített rétegek vizsgálata (K_2SiF_6, 500 °C, 3 nap)

Réteg	% K_3SiF_7	d = 4,07 Å (Intenzitás)
1	—	—
2	nyomok	—
3	10—15	7
4	10—15	9
5	25	11
6	45—50	29

rétegek távolságához rendelhetjük, amelyek az SiF_6^{2-} oktaéderek bomlásakor [100] irányban kialakulnak. Azt mondhatjuk tehát, hogy a $d = 4.07$ Å távolsághoz tartozó vonalak intenzitása mértéke a $CHCl_3$-mal végbemenő kicserélődési reakció során képződő aktív KF komponens mennyiségének. A bomlástermékek $CHCl_3$-mal végbemenő további reakciója során ez a vonal eltűnik. Hasonló viszonyok állapíthatók meg, ha a mintát közönséges atmoszférában hosszabb ideje állni hagyjuk. Ebben az esetben H_2O molekulák épülnek be az SiF_4 kihasadása során felszabaduló helyekre. Ez az infravörös spektrum alapján, az 1630 cm^{-1} hullámszámú deformációs rezgés kimutatásával bizonyítható.

Ezen megállapítások nincsenek ellentmondásban DEADMORE, MACHIN és ALLEN [13] eredményeivel, akik a K_2SiF_6 és Na_2SiF_6 nedves levegőn történő bomlása során krisztoballit keletkezését tudták kimutatni. A kísérleteik során fennálló körülmények természetesen a hidrolízist lehetővé teszik, amely a száraz légkörben történő bomlástól abban is különbözik, hogy megvalósulása során a tömegveszteség elhanyagolható mértékű.

Megállapításainkat alátámasztják a Rb_2SiF_6-ra vonatkozó vizsgálataink is. Ebben az esetben az Rb—F rétegek távolságának megfelelő vonal d = 4,22 Å-nél lépne fel, amely azonban egybeesik a kiindulási termék egy vonalával. A bomlás során ennek a vonalnak az intenzitása növekedik [12], ha nem is olyan mértékben, mint a K_2SiF_6 esetében, de számításainkkal megegyezően. Ezzel az intezitásnövekedéssel egyidejűleg más reflexiók intenzitása természetesen megváltozik [14].

Az aktív Si—F komponens

A K_2SiF_6 termikus bomlása során keletkező aktív KF komponenst kísérletileg a $CHCl_3$-mal végbemenő kicserélődési reakcióval mutathatjuk ki, ezenkívül a $d = 4,07$ Å-höz tartozó röntgenográfiás vonal megjelenése is az aktív KF jelenlétét bizonyítja. Felmerül a kérdés, hogy a vegyület SiF vázával kap-

csolatban nem keletkezik-e egy hasonló, aktív fázis? Egy ilyen aktív fázis keletkezésével számolni kell, ha a bomlás az előzőekben leírt módon, az SiF_6^{2-} oktaéderek SiF_4 bázislapjának kihasadása útján valósul meg.

Az aktív fázis vizsgálatára most is alkalmazható a $CHCl_3$-mal végbemenő kicserélődési reakció. Ha összevetjük a K_2SiF_6 reakciója során keletkező KCl mennyiségét a kloroformból keletkező fluorszármazékok mennyiségével, megállapíthatjuk, hogy a fluorszármazékok feleslegben vannak a KCl mennyiségéhez képest (6. táblázat). Ezt a megfigyelést csak azzal magyarázhatjuk, hogy

6. táblázat

A $CHCl_3$ és K_2SiF_6 közötti kicserélődési reakció anyagmérlege. A $CHCl_3$ gőz áthaladt a K_2SiF_6-on így a kitermelés itt nagyobb mint a 3. és 4. táblázatban megadott értékek

1. Hőmérséklet	400 °C	450 °C
2. Az áthaladt $CHCl_3$ mólok száma	0,26	0,374
3. A K_2SiF_6-ban keletkező KF mólok száma	0,08	0,08
4. A $CHCl_2F$-dá és $CHClF_2$-dá alakult F mólok száma	0,072	0,1362
5. A keletkező KCl mólok száma	0,033	0,08
6. A 4. és 5. különbsége (Si—F kicserélődés)	0,039	0,0562
7. További termékek	$SiClF_3$	$SiClF_3$ ($+SiCl_2F_2$)

a kicserélődésben az SiF komponens is részt vesz. A sértetlen SiF_6^{2-} anionok azonban nem vehetnek részt a kicserélődési reakcióban, hiszen még hatos koordinációjú SbA_6 ionok halogén ligandumai sem cserélhetők le, annak ellenére, hogy az $SbCl_4F$, $SbCl_3F_2$, stb. vegyes halogenidek 100 °C alatt a kicserélődési reakciót katalizálják [15]. A kicserélődés tehát a kihasadó SiF_4-nek köszönhető. Viszont kimutattuk, hogy a közönséges SiF_4 termodinamikai okokból, nem reagál $CHCl_3$-mal [16]. Ezzel szemben CHRITE és PAVLATH [17] megállapította, hogy az SiF_4 400—900 °C hőmérséklet között fluorozhatja a kloroformot, sőt a reakciót szabadalmaztatták is [18].

Ha teljesen figyelmen kívül hagyjuk, hogy a $CHCl_3$ 400 és 500 °C hőmérséklet között CH_2Cl_2 és CCl_4 keletkezése közben átalakul, és az adott körülmények között a $CHCl_3$, de a keletkező CCl_4 is priolízist szenved, akkor a

$$SiF_4 + CCl_4 \rightleftharpoons SiF_3Cl + CCl_3F$$

reakció Kp egyensúlyi állandójának értéke 1000 °K-on, az első Uhlich-féle közelítés alapján, 10^{-3} [16].

Amint említettük, az anyagmérleg alapján arra következtettünk, hogy a K_2SiF_6 bomlása során keletkező SiF_4 is részt vesz a kicserélődési reakcióban.

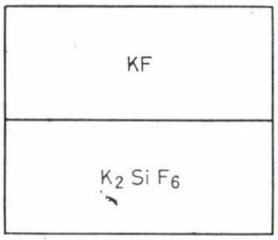
Ennek bizonyítása érdekében a bomlás során keletkező gázelegyből gázkromatográfia segítségével próbáltuk kimutatni az SiF_3Cl vegyületet. A 6. táblázat adataival szemléltetett anyagmérleg szerint SiF_2Cl_2 keletkezésével is számolni kell. Ezt azonban gázkromatográfiásan nem tudtuk kimutatni, mivel az általunk használt oszlop ilyen célra alkalmatlan volt. Az SiF_3Cl kimutatása viszont egyértelműen bizonyítja, hogy az SiF_4 is részt vesz a kicserélődési reakcióban. Ez azonban, az előzőekben már említett termodinamikai okok miatt, csak aktivált SiF_4 komponens, vagy más aktív Si—F kötést tartalmazó csoport jelenlétében lehetséges.

A hexafluoroszilikátok bomlása során a kiindulási és végtermékek szerkezetének összevetése alapján reális a feltételezés, hogy a bomlás a planáris SiF_4 csoportnak az SiF_6^{2-} oktaéderekből történő kilépése útján történik meg. Ezek a csoportok azonban nem csupán SiF_4 alakban vándorolhatnak, hanem pl. az SiF_3^+ és F^- ionoknak a KF rétegek közötti egyidejű vándorlása is elképzelhető. Szilárd fázisú NMR vizsgálatokat kell alkalmazni, hogy új megvilágításba helyezzük az átalakulást.

Aktív Si—F komponens a szilárd fázisok közötti reakcióban

Amint az a $CHCl_3$-mal végbemenő kicserélődési reakcióval kapcsolatban lehetséges volt, a szilárd fázisok közötti reakciók esetében is ki lehet mutatni az aktív Si—F kötést tartalmazó komponensek jelenlétét. Ha egy K_2SiF_6 tablettát 400 °C hőmérsékleten melegítünk, akkor még 3 óra eltelte után sem észlelhető jelentősebb mennyiségű SiF_4 keletkezése és K_3SiF_7 képződése. Ha egy KF és egy K_2SiF_6 tablettát direkt kontaktusba hozunk egymással, akkor függetlenül attól, hogy melyik tabletta volt felül, az előbbi hőmérsékleten, az előbbi reakcióidő alatt is végbemegy reakció a két tablettát határoló felület környezetében. Mindkét tablettában K_3SiF_6 mutatható ki. Az aktív Si—F csoportok nyilvánvalóan átvándorolnak a szilárd fázisok határfelületén, a K_2SiF_6-ból a KF-ba. Ezzel megmagyarázható a KF-nak a kicserélődési reakció során megfigyelhető aktivizálódása is, amikor a KF és K_2SiF_6 keverékét vizsgáljuk. A KF és K_2SiF_6 közvetlen érintkezése a reakció szempontjából feltétlenül szükséges, hiszen, ha a két tablettát 0,1 mm vastag Ni-háló választja el egymástól, akkor az átalakulás nem történik meg.

Az aktív Si—F kötést tartalmazó csoportok jelenlétének további bizonyítékát nyerhetjük, ha közvetlen kontaktusban levő K_2SiF_6 és NaCl tabletták reakcióit vizsgáljuk. 3 napig tartó, 500 °C-on történő hevítés során a NaCl-ban NaF keletkezik, míg a K_2SiF_6 tablettában a K_3SiF_7 mellett KCl is kimutatható. A Na^+ ionok gyakorlatilag nem vándorolnak át a K_2SiF_6 tablettába, míg a Cl^- ionok átvándorlása a határfelületen kimutatható mértékű. A Cl^- ionoknak ezt a transzportját elég nehéz értelmezni, hiszen a töltést kompenzáló kation



7. ábra. Tablettákkal végzett kísérletek

diffúziója az adott kísérleti körülmények között nem figyelhető meg. Fel kell tételezni, hogy a Cl^--transzport az aktív Si—F csoportok részvételével valósul meg, nevezetesen olyan módon, hogy az Si—F csoport behatol a NaCl-ba, ahol végbemegy a Cl—F kicserélődés (illetve a NaF képződés), majd az SiFCl csoport visszavándorol a K_2SiF_6 tablettába, ahol az aktív KF komponenssel reagál és KCl keletkezik.

Hasonló eredményeket kapunk, ha a Pt-tégelyes vizsgálatok során (6. ábra) az alsó vagy a felső réteget NaCl-dal helyettesítjük. A NaCl rétegben ekkor is NaF keletkezik, míg az vele érintkező K_2SiF_6 rétegben KCl mutatható ki. Az eredmény lényegét tekintve nem változik, ha a NaCl tablettát, illetve a NaCl réteget NaCl egykristályra cseréljük ki. Az SiF csoportoknak a NaCl-ba történő behatolását bizonyítják a NaCl-ban kimutatható Si nyomok is.

További példák az aktív komponensek reakcióira

Az aktív KF-komponensről az előzőekben elmondottak alapján az az elképzelésünk, hogy az aktív fázis helyhez kötött, azaz a vándorlás, vagy diffúzió az aktivitás megszűnésével járna. Reakció csak akkor történhet meg, ha a reagáló részecskéknek az aktív KF-zónába történő vándorlása lehetséges. Az aktív Si—F komponensek ezzel szemben nem helyhez kötöttek, s így reakcióik mindig a szilárd fázisban megvalósuló vándorlásukkal kapcsolatosak.

K_2SiF_6-ot 400 °C hőmérsékleten $NaNO_2$-tel reagáltatva K_2NO_2F-ot kapunk, amely nem hidrolizál, és így vizes oldatból átkristályosítható [19]. Hasonló körülmények között a KF-dal érintkezésben levő K-SiF_6-dal a reakció nem megy végbe. Az átalakulás során a K_2NO_2F mellett NaF keletkezik. Az átalakulást úgy értelmezhetjük, hogy az Si—F komponensek elvándorlása során visszamaradó vakanciák NO_2^-ionokkal töltődnek fel, aminek következtében ekvivalens mennyiségű F^-ionnak is el kell hagynia a K_2SiF_6 fázist. A KF-dal végzett összehasonlító kísérlet bizonyítja, hogy az aktív KF-komponens jelenléte ezen reakció szempontjából lényegtelen.

RAY és GHOSH [20] a $K_2NO_2 \cdot HF$ vegyületet úgy állították elő, hogy NO_2 gázt vezettek telített KF-oldatba. A termék röntgenográfiás adatai megegyeznek az általunk előállított K_2NO_2F vegyület adataival. Az indiai szerzők által közölt kísérletet megismételtük, de a $K_2NO_2F \cdot HF$ képződést kimutatni nem tudtuk. Analíziseink szerint a reakcióelegyben jelenlevő ismert vegyületek mellett csupán K_2NO_2F mutatható ki, a HF-addukt azonban nem. Az elvégzett NMR vizsgálatok alátámasztották elemzéseink helyességét.

Az aktív KF komponens helyhez való kötöttségét bizonyítja a K_2SiF_6 és WO_3 között 450 °C-on végbemenő reakció is. A WO_3 fázisban a Wolfrámban gazdag $K(WO_3)tF$ ($n = 2, 4, \ldots$) típusú vegyületek mellett fő termékként K_3WO_3F keletkezik, amit SCHMITZ és DUMONT [21] KF és WO_3 800 °C-on történő reagáltatásával állított elő. Tablettákkal végzett kísérleteink szerint WO_3 nem vándorol a K_2SiF_5-ba, ezért az aktív KF komponens nem léphet reakcióba, hanem elbomlik és K^+ valamint F^- ionok vándorolnak a WO_3 fázisba, és ott történik meg a reakció. Ezzel az elképzeléssel teljes összhangban van, hogy a KF, az eddigi ismertetett kísérletekkel ellentétben a WO_3-dal ugyanolyan reakcióképes, mint a K_2SiF_6. A Schmitz és Dumont által a $K_3WO_3F_3$ előállítása során alkalmazott magas hőmérséklet nem szükséges, hiszen kísérleteink során a termék már 450 °C-on is keletkezett. Az aktív Si—F komponensek sem játszanak szerepet az adott reakcióban, amit az is bizonyít, hogy a WO_3 fázisban szilíciumot még nyomokban sem sikerült kimutatni.

Az Al_2O_3 és K_2SiF_6 reakcióját a K^+ és F^- ionok, valamint az aktív Si—F komponenseknek az Al_2O_3-ba történő diffúziója jellemzi. 680 °C-on K_3SiF_6, $KAlF_4$ és térháló szerkezetű $KAlSiO_4$ keletkezik [22]. Az aktív Si—F komponens szerepe ebben a reakcióban igen jelentős, hiszen oxigén akceptorként is szerepel. A γ-Al_2O_3 és az α-Al_2O_3 gyakorlatilag azonos hőmérsékleten reagál. A termékek között fluoro-oxiszilikátokat és aluminátokat eddig még nem sikerült kimutatni, de a reakció részletes tanulmányozását folytatjuk.

A hexafluoroszilikátok bomlási folyamatainak formalizmusa

A hexafluoroszilikátok helyettesítési reakcióinak és bomlásának leírása a molekuláris alapokon nyugvó közönséges kémiai formalizmus segítségével nem adja vissza a szilárd fázisban ténylegesen lejátszódó folyamatok lényegét. Mi a következő formalizmust javasoljuk, amelyet a K_3SiF_6 példáján mutatunk be.

A K_2SiF_6 kezdeti bomlásának átmeneti termékét, amely a rács K_3SiF_7-dá történő átrendeződésével (a KF síkok elcsúszásával) jön létre, a következőképpen jelöljük:

$$K_2\{[SiF_6] - \delta SiF_4\}.$$

A δ együttható nagyságát a szilárd fázisból már eltávozott, gázhalmazállapotú SiF_4 (g) és a rácsban mozgékony Si—F csoportok mennyisége (m) határozza meg:

$$\delta = g + m$$

Ilyen módon a δ összefüggésben van a szilárd fázisban jelenlevő aktív KF komponens mennyiségével is. Az aktív Si—F komponens mennyiségének mértéke az $m \cdot \delta$ lehetséges értékei a következő intervallumban vannak:

$$0 < \delta < 0{,}33$$

A felső határt akkor érjük el, ha teljes K_2SiF_6 mennyiség tetragonális K_3SiF_7-dá alakul.

A K_3SiF_7 bomlását a következő formulával jellemezhetjük:

$$K_3\{[SiF_6]F - \delta' SiF_4\}$$

A δ' értékére az előbbihez hasonló gondolatmenettel a következő határokat tudjuk megállapítani:

$$0{,}33 < \delta' < 1.$$

A reakciótermék ebben az esetben KF. A többi köbös hexafluoroszilikát bomlása ugyanilyen módon írható le. Más szerkezetű vegyületek esetében a δ-ra és δ'-re vonatkozó határok megváltoznak. A határok általában két jól definiált szerkezetnek felelnek meg.

Összefoglalás

Az erős kovalens kötéseket tartalmazó szilárd fázisok reakciói során atomcsoportok vándorlását kell feltételezni. A K_2SiF_6 termikus bomlásával kapcsolatban aktív K—F és Si—F komponensek mutathatók ki. A cikk az aktív komponenseknek a szilárd fázisok reakcióiban játszott szerepét számos gyakorlati példán keresztül mutatja be.

Szerző új formalizmust is javasol, amelyet az átalakulás lényegének kifejezésére más bomlási folyamatok esetén is alkalmazni lehet.

Summary

In the reactions of solid phases with strong covalent bonds a wandering of some atom groups must be supposed. In connection with the thermal decomposition of K_2SiF_6 some active K—F and Si—F components have been detected. The role of these active phases in the solid reactions is demonstrated by several examples of practical importance. A new formalism aimed to describe the substantial changes in the solid phases is presented.

IRODALOM

1. J. A. Hedvall, Ber. dtsch. chem. Ges. **45,** 2095 (1912); Z. anorg. Chem. **86,** 201 (1914); **86,** 296 (1914); **92,** 301 (1915); **92,** 369(1915); **92,** 381 (1915); **93,** 313 (1915).
2. J. W. Cobb, J. Chem. Ind. **29,** 69 (1910); **29,** 250 (1910); **29,** 399 (1910).

3. J. A. HEDVALL, J. HEUBERGER, Z. anorg. allg. Chem. **128,** 13 (1923).
4. R. JAGITSCH, B. BENGTSON, K. Vet. Akad. (Stockholm) Ark. Kem. **22A,** 6 (1946).
5. J. A. A. KETELAAR, Z. Kristallogr. **92,** 155 (1935).
6. B. COX, A. G. SHARPE, J. Chem. Soc. London **1953,** 1783.
7. J. L. HOARD, M. B. WILLIAMS, J. Amer. Chem. Soc. **64,** 633 (1942).
8. D. L. DEADMORE, W. F. BRADLEY, Acta Crystallogr. **15,** 186 (1962).
9. E. S. FREEMAN, V. D. HOGAN, Anal. Chem. **36,** 2337 (1964).
10. V. M. MOSHNENKO, JU. K. DELIMARSKI, R. V. TSCHERNOV, Zh. Neorg. Khim. **20,** 2061 (1975).
11. R. V. TSCHERNOV, V. M. MOSHNENKO, Zh. Neorg. Khim. **20,** 266 (1975).
12. W. WILDA, Z. Chem. im Druck.
13. D. L. DEADMORE, J. S. MASCHIN, A. W. ALLEN, J. Amer. Ceramic Soc. **45,** 120 (1962).
14. L. KOLDITZ, W. WILDE, S. FEIST, Z. anorg. allg. Chem. im Druck.
15. L. KOLDITZ, S. SCHULTZ, J. Fluorine Chem. **5,** 141 (1975).
16. L. KOLDITZ, G. KAUSCHKA, Neuere Entwicklungen der anorganischen Chemie, S. 137, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974; G. Kauschka u. L. Kolditz, Z. Chem. **16,** 377 (1976).
17. K. O. CHRISTE, A. E. PAVLATH, J. Org. Chem. **29,** 3007 (1964).
18. K. O. CHRISTE, A. W. PAVLATH, US-Pat. 3 287 426 (1966).
19. L. KOLDITZ, F. JANIAK, H. LEONHARD, nem publikált eredmény.
20. A. B. RAY, A. GHOSH, J. Indian Chem. Soc. **36,** 599 (1959).
21. O. SCHMITZ-DUMONT, I. BRUNS, J. HECKMANN, Z. anorg. allg. Chem. **271,** 347 (1953).
22. L. KOLDITZ, U. THIELSCH, nem publikált eredmény.

Fordította:
CSÁSZÁR PÁL

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 101—157

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

AZ INFRAVÖRÖS ÉS MÁGNESES MAGREZONANCIA-SPEKTROSZKÓPIA SZTEREOKÉMIAI ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEIRŐL*

SOHÁR PÁL
a kémiai tudományok doktora
*(Gyógyszerkutató Intézet, H-1325 Budapest, Postafiók 82**)*

Érkezett 1979. január 20-án

Bevezetés

A sztereokémia ma már nem külön tudományterület, hanem a kémia minden ágazatába beépült szemlélet. Mivel minden molekulának *van* térszerkezete, bármely ismeretlen szerkezet meghatározása egyben egy térszerkezet felderítését is jelenti. Így lehetetlen volna a spektroszkópiai módszerek sztereokémiai alkalmazásairól akárcsak közelítőleg is teljes áttekintést adni. Ehelyett összegyűjtöttem néhány szerkezetkutatási problémát, s igyekeztem úgy választani, hogy minél több fajta sztereokémiai probléma forduljon elő közöttük, s minél több spektroszkópiai elv és spektrumparaméter minél változatosabb alkalmazásait mutathassam be. A példákat zömmel saját gyakorlatomból választottam, de kiegészítettem egy-egy különösen érdekes, vagy olyan irodalmi példával is, amelyhez hasonló típusú saját megoldott probléma nem akadt.

1. Infravörös spektroszkópia

1.1. *Z*- és *E*-diklór-etilén

Szimmetrikus felépítésű kis molekulák geometriai izomerjei, amennyiben az egyik izomernek van, a másiknak nincs szimmetriacentruma, egyszerűen megkülönböztethetők az IR-sávok száma, illetve a normálrezgések IR-Raman aktivitása alapján.

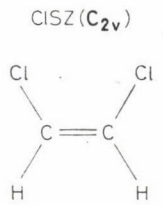
Mint ismeretes [lásd pl. 1a] az IR-sugárzás abszorpciója molekularezgéseket gerjeszt. A molekulák bármely bonyolult rezgőmozgása előállítható véges

* A „Biológiailag aktív molekulák térszerkezetének vizsgálata" címmel a Magyar Farmakológiai Társaság Gyógyszerkémiai Szekciója által rendezett Tudományos Továbbképző Kollokviumon (Visegrád 1978. okt. 19.) elhangzott előadás nyomán készült összefoglaló értekezés.

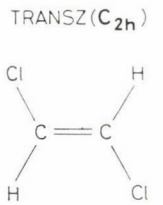
** Jelenlegi cím „EGYT" Gyógyszervegyészeti Gyár, H-1475 Budapest, Póstafiók 100.

(N atomos molekulára 3N-6, lineáris molekulánál 3N-5) számú egyszerű rezgéskomponens lineárkombinációjával.

E rezgéskomponensek az ún. *normálrezgések*, amelyekben a molekula minden atomja meghatározott irányú és amplitúdójú, egyszerű, egyidejű, harmonikus rezgőmozgást végez azonos frekvenciával és rendszerint azonos fázisban. A normálrezgések részben vagy egészben megtartják a molekula szimmetriáját, és reális fizikai értelmük az, hogy minden normálrezgésnek egy-egy abszorpciós sáv felel meg az IR-spektrumban. Minden molekulának elvileg annyi IR-sávja lehet, ahány normálrezgése van. A legtöbb normálrezgés egy-egy kötésre, vagy atomcsoportra lokalizálódik és a kötéshosszak (vegyértékrezgések), illetve a kötésszögek (deformációs rezgések) megváltozásával jár. Ez az IR-spektroszkópia szerkezetkutatásbeli alkalmazhatóságának alapja: egy-egy IR-sáv ui. egy-egy kötésre, illetve funkcióscsoportra jellemző [1b]. Visszatérve a normálrezgésekhez, ezek száma és geometriai alakja a csoportelmélet segítségével sokszor meghatározható, sőt elméletileg levezethető az is, hogy mely normálrezgések sávja jelenhetik meg az IR-, ill. a Raman-spektrumban. Nem minden normálrezgés sávja jelentkezik ui. a spektrumban: egyes normálrezgések „IR-inaktívak", illetve a Raman-spektrumban „tiltottak". Az inaktív, ill. tiltott frekvenciák száma annál nagyobb, minél több szimmetriaeleme van a molekulának (s ezzel a normálrezgéseknek). Bizonyítható, hogy mindazon molekuláknál, amelyeknek szimmetriacentruma van, a normálrezgések egyik része (amelyek nem szimmetrikusak a centrumra) IR-aktív, de tiltott Ramanban, a többinek nincs sávja az IR-spektrumban (inaktív), de megengedett a Ramanban. Ez a „kölcsönös kizárás szabálya" [1c]. Ez az elvi alapja a *Z*- és *E*-1,2-diklór-etilén (**1, 2**) megkülönböztethetőségének.



1



2

A *transz (E)* izomer C_{2h} szimmetriájú molekula (**2**), szimmetriaelemei egy kétforgású tengely (C_2), a molekulasík (σ_h) és a centrum (i). A tizenkét normálrezgés (N = 6, 3N − 6 = 12) csoportokba (speciesekbe) sorolható aszerint, hogy ezek a molekula szimmetriaelemei közül melyeket tartják meg. A normálrezgések speciesek közötti megoszlása elméletileg levezethető, ez az ún. „leszámlálás" [1d]. A C_{2h} szimmetriaosztálynak négy speciese (a_g, a_u, b_g, b_u) van, amelyek közül a „g" indexűek (gerade) szimmetrikusak, az „u"

indexűek (ungerade) antiszimmetrikusak a centrumra. A speciesek közötti megoszlás [2a, 3a]:

$$\Gamma = 5a_g(ia, r) + 2a_u(a, t) + 1b_g(ia, r) + 4b_u(a, t)$$

Itt „a" IR-aktív, „ia" IR-inaktív, „r" Raman-aktív, „t" pedig Ramanban tiltott normálrezgést jelent. Eszerint hat-hat IR- és Raman-sáv jelentkezése várható és kísérletileg csakugyan ennyi is figyelhető meg [4—6] az IR- és Raman-spektrumban (1. táblázat).

1. táblázat

A **Z-** *és* **E-1,2-***diklóretilén* **(1, 2)** *IR- és Raman-frekvenciái, és a normálrezgések karaktere*

Raman-sávok	IR-sávok	Rezgéskarakter	Raman-sávok	IR-sávok
az **1** vegyületre (cm^{-1})			a **2** vegyületre (cm^{-1})	
3077	3086	ν_sCH	3071	—
3160	?	ν_{as}CH	—	3089
1587	1591	νC=C	1576	—
?	1303	β_{as}CH	—	1200
1179	?	β_sCH	1270	—
563	570	γ_{as}CH	—	620
876	—	γ_sCH	758	—
?	857	ν_{as}CCl	—	917
711	711	ν_sCCl	844	—
?	694	β_{as}CCl	—	820
173	?	β_sCCl	349	—
406	—	γCCl	—	?

A *Z*-izomer (**1**) szimmetriaelemei egy digir (C_2) és két sík ($2C_v$), azaz a C_{2v} szimmetriaosztályba tartozik, amelynek szintén négy speciese (a_1, a_2, b_1, b_2) van. Valamennyi species Raman-aktív és az a_2 speciest kivéve IR-aktív is. A leszámlálás:

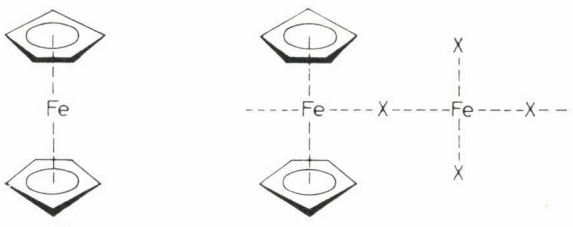
$$\Gamma = 5a_1(a, r) + 2a_2(ia, r) + 4b_1(a, r) + 1b_2(a, r)$$

Az IR-sávok száma tehát tíz, szemben az *E*-izomer hat sávjával. Az 1. táblázatból látható, hogy a kísérleti IR-spektrumon hét sáv valóban megtalálható (egy megjelenésére a szokásos méréstartományban, 400 és 4000 cm^{-1} között nem számíthatunk, mivel a megfelelő Raman-frekvencia 173 cm^{-1}), s bár két IR-frekvencia hiányzik, a sávok száma így is több eggyel az *E*-izomer esetén lehetségesnél. Továbbá a hét sáv közül négy párja a Raman spektrumon is megtalálható, ami a kölcsönös kizárás szabályát figyelembe véve teljesen elegendő az izomerek azonosításához. Az 1. táblázaton a rezgés jellegét is megadtuk a szokásos rezgésszimbólumok [7] feltüntetésével.

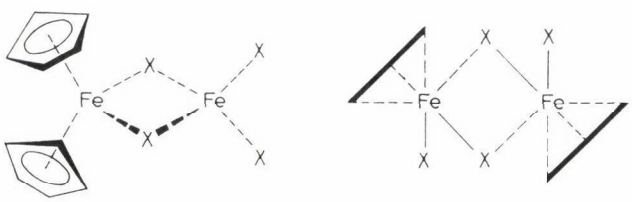
Ez esetben tehát a sztereoizomerek megkülönböztetését — alapelvként — az eltérő molekulaszimmetria teszi lehetővé, amely determinálja az IR-sávok számát. A szerkezetmeghatározáshoz felhasznált spektrumparaméter így az IR-sávok száma.

1.2. *A ferriciniumsók szerkezete*

A ferrocén (**3**) komplex ferriciniumsókká oxidálható amelyek szerkezete hosszú ideig vitatott volt. A különböző, az irodalomban javasolt szerkezetek közül három (**4**—**6**) tartotta magát, mígnem **6** preparatív kísérletek alapján kizárhatóvá vált.



3 **4**



5 **6**

Így a **4** és **5** szerkezetek között kell választani, amelyekben a központi vasatom vegyértékorientációja különbözik (**4** esetén planáris, az **5** szerkezetben tetraéderes). Erre itt is az ad lehetőséget, hogy az eltérő molekulaszimmetria következtében várhatóan más az IR-aktív normálrezgések, tehát az IR-sávok száma [8, 9].

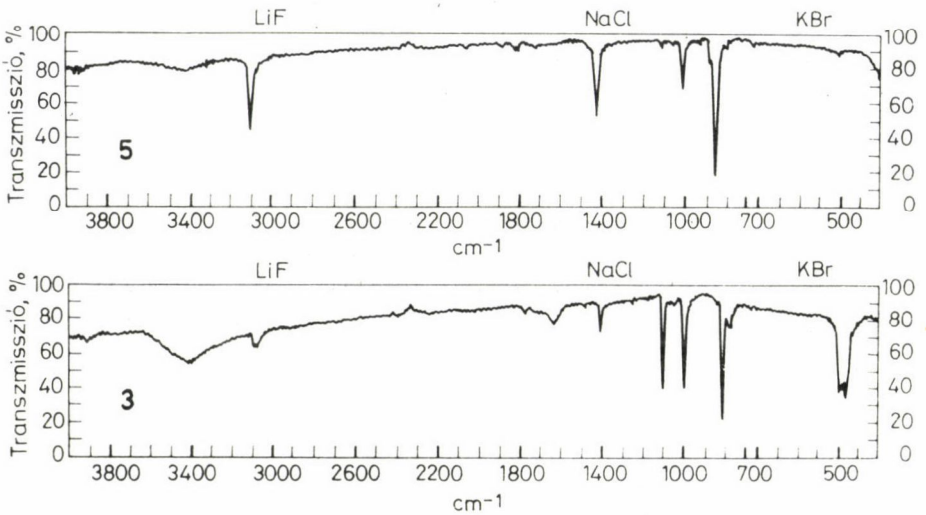
A **4** komplexnél — miként a ferrocénnél is — a ciklopentadién gyűrűk párhuzamos elhelyezkedése a két gyűrű rezgéseinek csatolódásához vezet. Másszóval a gyűrűk, s az őket összekapcsoló vasatom egyetlen összetartozó szerkezeti egységnek tekinthető, amely a D_{5d} pontcsoporthoz tartozik, mint **3** is. A leszámlálás:

$$\Gamma = 4a_{1g}(ia, r) + 2a_{1u}(ia, t) + 1a_{2g}(ia, t) + 4a_{2u}(a, t) +$$
$$+5\ (10)e_{1g}(ia, r) + 6(12)e_{1u}(a, t) + 6(12)e_{2g}(ia, r) + 6(12)e_{2u}(ia, t)$$

Az 57 normálrezgés (N = 21, 3N − 6 = 57) közül 23 pár elfajult (azonos frekvenciájú) és mindössze négy a_{2u} és a 6 (illetve 12) elfajult e_{1u} speciesű IR-aktív, tehát összesen 10 IR-sáv jelentkezése várható. Ezek közül kilenc valóban azonosítható az IR-spektrumon (2. táblázat), a tizedikre számítással nyerték a mért hullámszám-tartományon kívül eső frekvenciát.

4 szerkezet esetén a ferriciniumsók teljesen analóg, azonos számú vonalból felépülő IR-spektrumot kell adjanak. Ha viszont az **5** szerkezet helytálló, a központi vasatom tetraéderes vegyértékorientációjának megfelelően a ciklopentadiéngyűrűk nem párhuzamosak, rezgéseik tehát nem, vagy csak jóval kevésbé csatolódhatnak, s a két gyűrű a rezgések szempontjából önálló egységnek tekinthető. Ekkor a gyűrűk a D_{5h} szimmetriaosztályba sorolhatók, s a leszámlálás (az a_1'' speciesben nincs normálrezgés):

$$\Gamma = 2a_1'(\mathrm{ia, r}) + 1a_2'(\mathrm{ia, t}) + 1a_2''(\mathrm{a, t}) + 3(6)e_1'(\mathrm{a, t}) + \\ + 1(2)e_1'(\mathrm{ia, r}) + 4(8)e_2'(\mathrm{ia, r}) + 2(4)e_2''(\mathrm{ia, t}).$$



1. ábra. A ferrocén **(3)** és ferricinium-tetrakloro-ferrát **(5)** IR-spektruma (400—4000 cm^{-1}) KBr pasztillában

Ekként egy a_2'' speciesű és három (hat) elfajult e_1' speciesű IR-aktív rezgés, tehát négy IR-sáv van (a gyűrű—vas—gyűrű kötések rezgései kisfrekvenciájúak, s így nincs sávjuk a mért hullámszám-tartományban).

Összehasonlítva a ferrocén (**3**) és a ferricinium-tetrakloro-ferrát spektrumait (1. ábra), egyetlen pillantással eldönthető, hogy utóbbi **5** szerkezetű, mivel **3** kilenc vonalával szemben spektrumában csak négy sáv jelentkezik. (Ezek frekvenciája és rezgéskaraktere a 2. táblázatban található.)

2. táblázat

A ferrocén (**3**) *és a ciklopentadienil anion* ($C_5^{\ominus}H_5$) *IR frekvenciái és a rezgéskarakterek*

IR-sávok, cm^{-1} (**3**)	Rezgéskarakter	IR-sávok cm^{-1} ($C_5^{\ominus}H_5$)
3085, 3075	νCH	3100
1411, 1108	νC=C	1420
1002	βCH	1010
834, 811	γCH	850
478	$\nu_{as}Fe-\pi_6$	
492	$\gamma_{as}Fe-\pi_6$	
(170)	$\delta Fe-\pi_6$	

Ez esetben tehát azonos (ti. IR-) módszerrel, azonos spektrumparaméter felhasználásával egészen más jellegű kémiai, illetve sztereokémiai problémát tisztáztunk [8, 9], mint az 1.1. pontban.

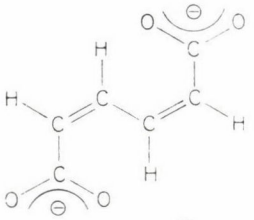
1.3. *Mukonsav-származékok geometriai izomerjei*

A **7** (R=Na, H, Me) mukonsav-származékoknak 3—3 geometriai izomerje van: a *Z,Z*-, a *Z,E*- és *E, E*-izomerek.

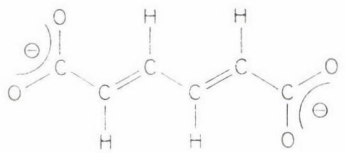
ROOC–CH=CH–CH=CH–COOR R=H, Me

7

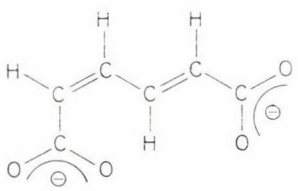
Elvileg a legvalószínűbb planáris konformereken (ezeket a sókra a **8—10** képletek mutatják) kívül végtelen sok nem planáris konformáció, az *E,E*-izomer esetén pedig egy másik planáris elrendeződés (**11**) is lehetséges. (A **11** szerkezet analógja a *Z,Z*- és *Z,E*-izomereknél sztérikus okokból nem jöhet szóba.)



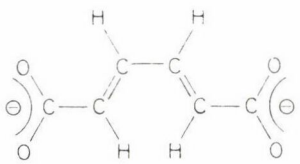
8



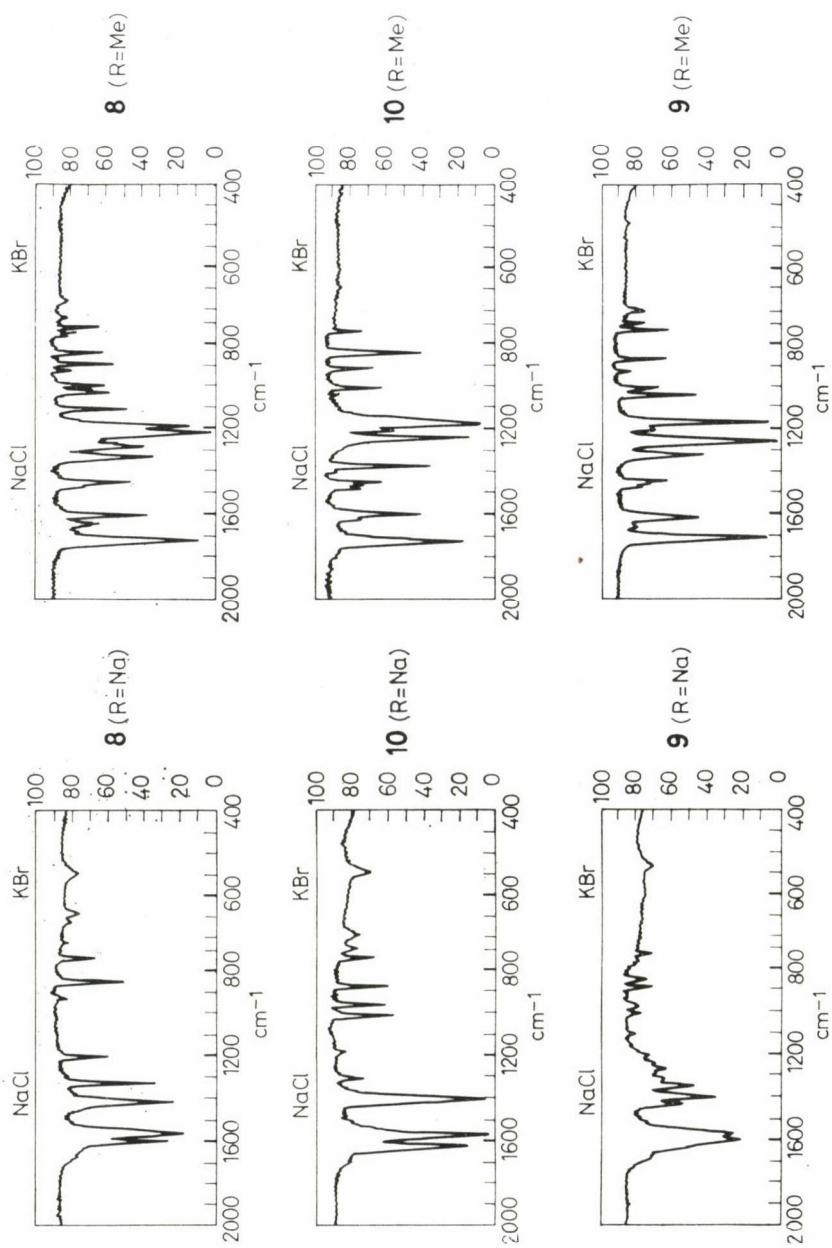
9



10



11

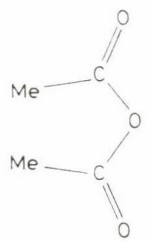


2. ábra. A **8—10** izomerek (R=Na és Me) IR-színképe a 400—2000 cm^{-1}-es tartományban

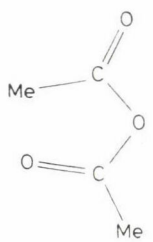
A térszerkezettől függően különbözik az izomerekben a csoportrezgések jellege (más-más rezgések és eltérő mértékben csatolódnak egymással), s ezért az izomerek analóg sávjainak frekvencia- és intenzitáskülönbségei karakterisztikusak az izomer-szerkezetre [10]. A sók csatolódó 1600, ill. 1400 cm^{-1} körüli

aszimmetrikus és szimmetrikus karboxil-vegyértékrezgéshez tartozó sávpárjának felhasadása (a két vonal frekvenciakülönbsége) és relatív intenzitása nemcsak az izomer-szerkezet (a konfiguráció) felismerését teszi lehetővé ismeretlen származékok esetén, de a spektrumok elemzése bizonyítékul szolgált a **8—10** planáris konformációk stabilitására, azaz a *Z,Z*- és *E,E*-izomereknél a C_{2h}, a *Z,E*-molekulánál pedig a C_s molekulaszimmetriára is. Ugyanez vonatkozik a savak csatolt karbonilsávjaira (1700 cm^{-1} körül) és az észterek ugyancsak csatolódó $\nu C-O$ („éter") jellegű ún. észtersávjaira is, amelyek az 1300—1000 cm^{-1}-es tartományban jelentkeznek. Az elméleti vonatkozások részletezése nélkül, szemléltetésül bemutatjuk a nátriumsók és a metilészterek spektrumrészleteit a 2. ábrán, amelyből kitűnik a konfigurációk vizuális megkülönböztethetősége.

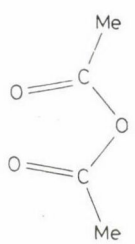
A csatolt rezgések relatív frekvenciájának és intenzitásának egyik közismert és analóg alkalmazása a gyűrűs és nyíltláncú savanhidridek és savimidek (diacilaminok) megkülönböztetésére szolgál. A csatolódó karbonilrezgések kb. azonos mértékben (60—80 cm^{-1}-gyel) felhasadt két sávja közül a nyíltláncú vegyületeknél a nagyobb, a gyűrűs analógoknál a kisebb hullámszámnál levő sokkal intenzívebb [2b, 11]. Feltehető, hogy az intenzívebb sáv — mint általában — az antiszimmetrikus csatolt rezgéstől származik, amely nagyobb dipólusmomentum-változással jár (az IR-sávintenzitás a rezgés közbeni dipólusmomentum-változás négyzetével arányos [3b]), és ekkor a szimmetrikus-antiszimmetrikus rezgéspár frekvenciaviszonya különbözik a nyíltláncú és gyűrűs vegyületeknél ($\nu_{as}C=O > \nu_sC=O$ a nyíltláncú, $\nu_{as}C=O < \nu_sC=O$ a gyűrűs vegyületekre). Az sem kizárt azonban, hogy az igen álta-



12



13

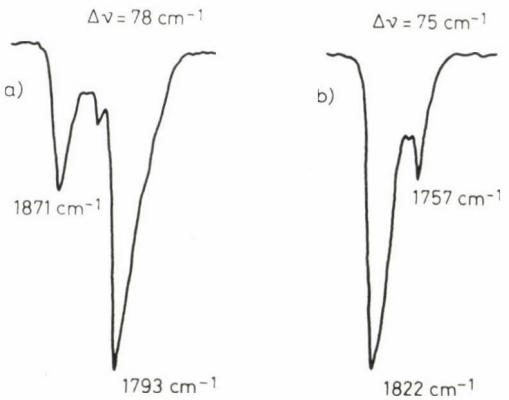


14

15

lános $\nu_{as} > \nu_s$ viszony nem változik, viszont a gyűrűs vegyületeknél fordított a dipólusmomentum-változás aránya, azaz a szimmetrikus rezgés jár nagyobb dipólusmomentum-változással. A kérdés bonyolult, mert egyrészt a gyűrűs szerkezetben a rezgés nem lokalizálódik a karbonilcsoportokra (karakterisztikus kötésfrekvenciák helyett csoportrezgésekről van szó [2c]), s ekkor az eredő dipólusmomentum iránya és változásának nagysága elméleti számítások nélkül egyszerűen nem adható meg, másrészt a nyíltláncú vegyületeknél több planáris (lásd az ecetsavanhidridre megadott **12**—**14** rotamereket, és végtelen nem planáris konformáció lehetséges, s itt ez okból a dipólusmomentum-változás nagysága ismét csak nem adható meg a konformációs viszonyok pontos ismerete nélkül.

Függetlenül azonban az elméleti értelmezéstől, az említett tapasztalati szabály igen jól kamatoztatható a gyakorlati szerkezetfelderítési munkában. Szemléltetésül bemutatjuk az ecetsavanhidrid (3a. ábra) és a szukcinanhidrid (**15**) spektrumrészletét (3b. ábra) a csatolt karbonilrezgések sávjával.

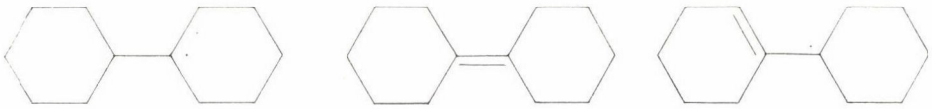


.ábra. a) Az ecetsavanhidrid és b) a szukcinanhidrid (**15**) IR-spektrumának részlete a karbonilfrekvenciák tartományával (1900—1700 cm^{-1})

1.4. *Biciklohexilidén*

Nagyobb molekuláknál többnyire nem lehetséges az IR-sávok számának elméleti meghatározása még akkor sem, ha az illető molekuláknak vannak szimmetriaelemei, és a szerkezetek, amelyek között dönteni kell, eltérőek a molekulaszimmetria szempontjából. Bizonyos sávok ugyanis egybeeshetnek, mások (az apoláris kötések rezgéseihez tartozóak) relatív intenzitása oly kicsi, hogy azonosításuk kétséges. Megjelenhetnek — mégpedig nagy számban — nem alaprezgésektől eredő sávok (pl. felhangok, kombinációk sávjai, vagy Fermirezonancia, vagy belső mozgások: rotáció, inverzió stb. okozta felhasadások). Ha pedig a szerkezet(ek) aszimmetrikus(ak), elvileg sem lehet különbség az IR-sávok számában. Ekkor más elvek és spektrumparaméterek szükségesek a kérdéses szerkezetek kiderítéséhez.

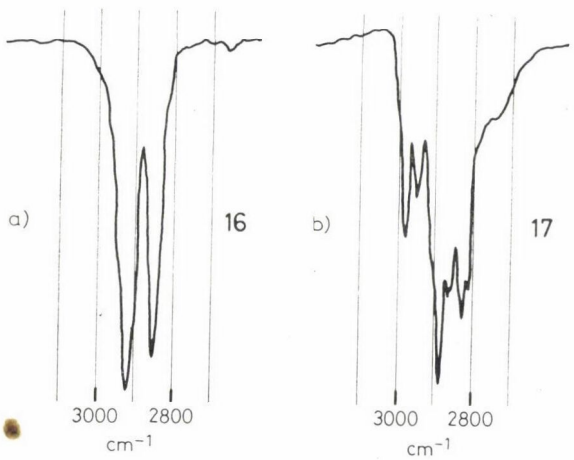
A biciklohexilből (**16**) előállított biciklohexilidén föltételezett szerkezetének (**17**) igazolása ^1H NMR-spektroszkópiával igen egyszerű. A probléma felmerülésének idején (1963) azonban még nem működött Magyarországon NMR-spektrométer, s egyedül az IR-spektroszkópiára voltunk utalva. Az elemi összetétel és a kettőskötés előfordulásának kémiai és UV-spektroszkópiai igazolása után, a kérdés a **17** és **18** szerkezeti izomerek közötti választássá egyszerűsödött. A megoldáshoz ezúttal a CH-vegyértékrezgési sávok intenzitás- és frekvencianövekedése vezetett el [2d].



16 17 18

A gyűrűs metiléncsoportok aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgéseinek **16** esetén (4a. ábra) 2930 és 2850 cm^{-1} körül jelentkező sávjai közül előbbi a bicilohexilidén spektrumában felhasad, és 2985, ill. 2960 cm^{-1}-nél két intenzív sáv jelentkezik (4b. ábra). Ennek magyarázata a **17** molekulában fellépő gyűrűfeszülés. A kettőskötéssel szomszédos metiléncsoportok két-két ekvatoriális, s nem ugyanahhoz a gyűrűhöz tartozó hidrogénje tudniillik oly közel kerül, hogy kölcsönösen akadályozzák egymás mozgását, s ezért vegyértékrezgéseik nagyobb gerjesztési energiát igényelnek (nő a frekvencia). Mivel a C—H kötések a szomszédos kettőskötés hatására polárisabbak mint **16** esetén, nő az intenzitás is! A 2985—2960 cm^{-1}-es intenzív sávpár tehát a gyűrűfeszülés hatására jelentkezik, s ekként a **17** szerkezet bizonyítéka [2d].

A **18** helyzeti izomer spektrumában az olefinhidrogénnek csak egy vegyértékrezgési sávja volna, s ez a 3100—3000 cm^{-1}-es intervallumban jelentkeznék.

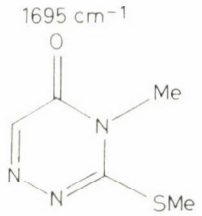


4. ábra. a) A biciklohexil (**16**) és b) a biciklohexilidén (**17**) IR-színképrészlete a CH-vegyértékrezgések tartományával (3100—2700 cm^{-1})

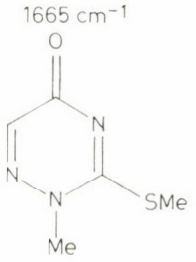
Ez esetben tehát a sztereokémiai probléma: a helyzeti izomerek megkülönböztetése, aminek vezérelve a gyűrűfeszülés, s az általa kiváltott frekvencianövekedés (az IR-sáv frekvenciája) a szerkezetazonosításra felhasznált spektrum-paraméter.

1.5. *Konjugált laktámok szerkezeti izomerjei*

A savamidok amid-I sávjának frekvenciája jellegzetesen eltér aszerint, hogy a nitrogénhez milyen elektronaffinitású csoportok kapcsolódnak. Az egyszerű amidok, imidek (mono-, ill. diacil-aminok) és tricilaminok rendre növekvő frekvenciájú sávokat adnak, s amíg az egyszerű amidok amid-I sávja csoportrezgéstől származik, amelyben a $\nu C{=}O$ komponens mellett az NH-deformációs és $\nu C{-}N$ rezgésjellegnek is nagy szerep jut, addig az imidek és főként a triacilaminok megfelelő sávjai tiszta karbonil-rezgésektől származnak [1e, 2e]. Ha az amidcsoport nitrogénjéhez nem további karbonilszubsztituensek, hanem más kettőskötések csatlakoznak, ezek elektronaffinitásától és konjugációs képességétől függően ismét csak változhat az amid-I elnevezésű csoportrezgés jellege. Így az acilimino-vegyületek ($-CO-N{=}C\lesssim$) amid-I frekvenciája még az egyszerű amidokhoz mérten is tovább csökken, nyilván a karbonil-oxigén erős negatív polarizációja következtében, amely az amid-I csoportrezgés karbonilfrekvencia-jellegének további háttérbe szorulását eredményezi [12, 13].



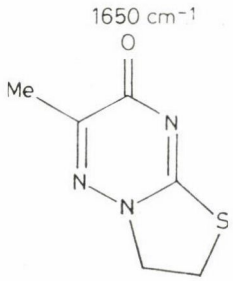
19



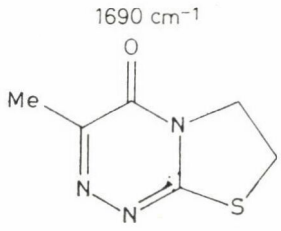
20

Fenti megfontolás kiterjeszthető folyamatosan konjugált, laktámcsoportot magába foglaló heterogyűrűs rendszerekre is, és pl. a **19**—**20** helyzeti izomereknél az amid-I sávra mérhető 30 cm^{-1}-es frekvenciakülönbség biztos kiindulópontja a **21** vagy **22**, más-más kondenzált vázrendszert tartalmazó izomer vegyületek és analógjaik megkülönböztetésének. Előállításuk módjából következően ugyanis (gyűrűzárás) ezek bármelyike, vagy keverékük is egyaránt keletkezhet.

Ezúttal tehát a sztereokémiai probléma megoldása — a szerkezeti izomerek felismerése — az eltérő (folyamatos vagy kereszt-) konjugáció mint az IR-sávok frekvenciáját (a spektrumparamétert) meghatározó spektroszkópiai alapelv segítségével lehetséges.



21

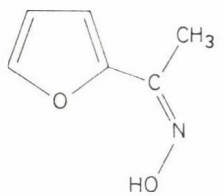


22

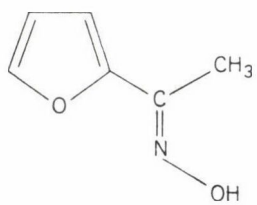
1.6. *Syn és anti oximok*

Syn és anti izomerek azonosításának igénye gyakran merül fel a szintétikus kémiában, és erre a célra a legkülönbözőbb módszerek — pl. az ^{1}H NMR-spektroszkópia is [14] — alkalmasak. Előnyben részesítendők azonban az olyan kísérleti adatok, amelyek nemcsak jellegzetes eltéréseikkel (tehát empirikusan) teszik lehetővé a syn vagy anti szerkezetek felismerését, hanem az eltérések elméletileg is értelmezhetők, tehát kevésbé vagyunk kiszolgáltatva az empirikus módszerek állandó veszélyének, hogy egy-egy rendhagyó esetben téves következtetésre jutunk.

Az izomer syn és anti metil-furil-ketoximok (**23, 24**) és analógjaik IR-színképében a νOH sáv alakja jellegzetesen különbözik, s ez biztos megkülönböztethetőségük kulcsa [2g, 15].



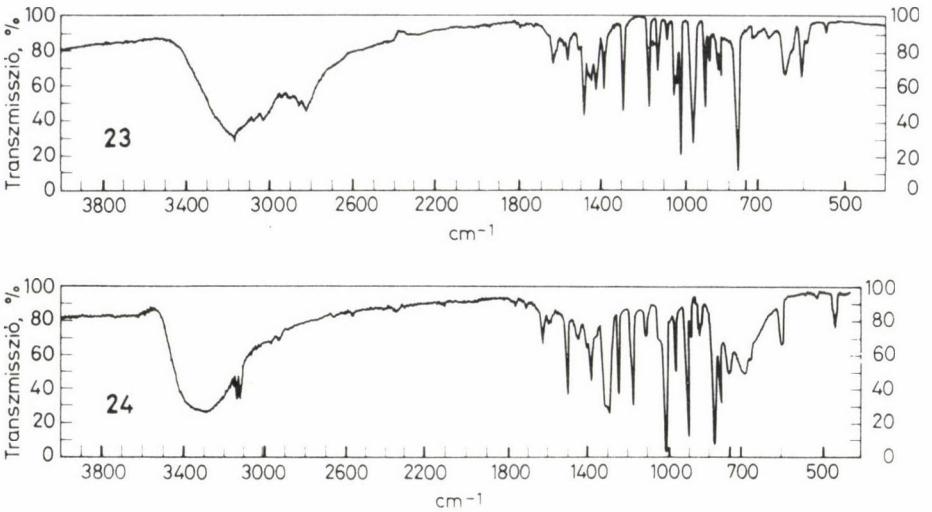
23



24

A syn izomerben ugyanis a hidroxilcsoport és a furilgyűrű oxigénatomja között stabilis, hattagú kelát-gyűrűs hidrogénkötés jöhet létre és ez a νOH sáv diffúzzá válásával (a kis hullámszámok irányába való elhúzódásával) jár (5. ábra). A νOH sávok alakja, mint az elméletileg is értelmezhető, elsősorban a hidrogénkötések természetétől, az asszociációs viszonyoktól függ [16]. Így

a sávalak önmagában is elegendő a **23** és **24** izomerek felismeréséhez. De több, független más információ is gyűjthető a hidrogénkötések jellegéről, s ezzel az oximok térszerkezetéről. A γOH (OH-torziós rezgési) sáv pl. intramolekuláris hidrogénkötés esetén (tehát a syn-oximok színképében is) éles, míg az intermolekuláris asszociációra — tehát az anti-oximokra is — diffúz γOH sáv jellemző [2f] (lásd az 5. ábrán a 700 cm^{-1} körüli tartományt).



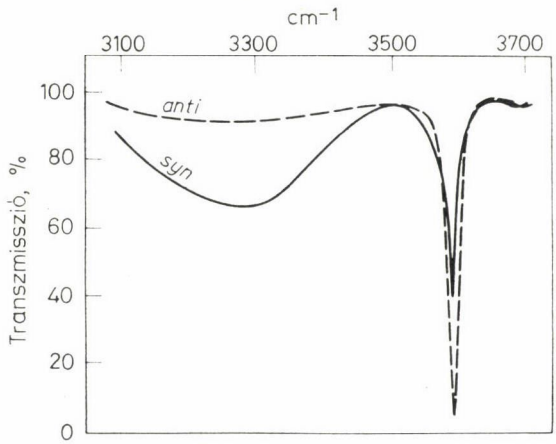
5. ábra. A syn **((23)** és anti **(24)** furil-metil-ketoximok IR-színképe

Továbbá, az intermolekuláris asszociációnak megfelelően, az anti izomerek νOH sávja koncentráció-függő (híg oldatban felszakadnak a hidrogénkötések, s az asszociált hidroxilok széles sávja helyett — jóval nagyobb frekvenciáknál — a monomerek éles elnyelése jelentkezik), míg a syn izomereké nem (az intramolekuláris hidrogénkötések híg oldatban is megmaradnak). Mindez jól látható a 6. ábrán [15].

Végül nehézvízben feloldva az anyagokat, az anti izomer hidroxilprotonjainak jóval nagyobb arányú deutériumra cserélődése következik be, mint a syn izomernél, és a parciálisan deuterált vegyület színképében a νOH:νOD sáv-intenzitásarány így a syn izomernél nagyobb, mint anti párjánál [15].

Itt tehát nemcsak a sztereoizomerek felismerésére használt elv, tudniillik a hidrogénkötések szerkezete más, de a változó spektrum-paraméterek (sávalak, a spektrum oldószerfüggése) sem ugyanazok, mint előző példáinkban.

Természetesen akár a sztereokémiai problémák, akár az ezek kiderítésére „bevetett" elvek egész sorát felvonultathatnánk még további példákként az IR-spektroszkópia sokoldalú felhasználhatóságának bemutatására, de azt hiszem, az eddigiekből is bárki meggyőződhet arról, hogy az IR-spektroszkópia a sztereokémiai problémák vizsgálatának ma is egyik leghatékonyabb eszköze.



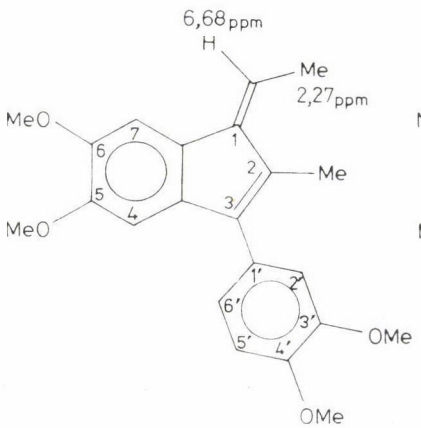
6. ábra. A syn és anti furil-metil-ketoxim **(23, 24)** IR-színképének részlete híg CCl_4-os oldatban a νOH sávok tartományában (3100 és 3700 cm^{-1} között)

2. Protonrezonancia spektroszkópia

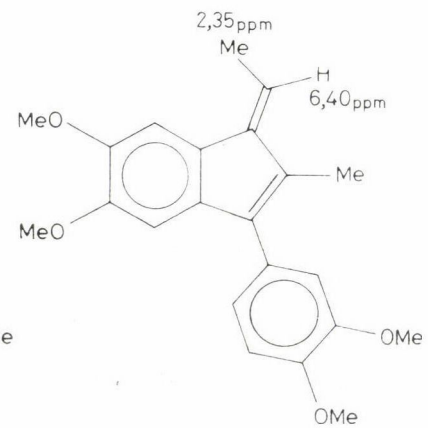
Az ^1H NMR-spektrumokat két paraméter, a kémiai eltolódás és a csatolási állandó, közelebbről ezek értékének a vizsgált molekula különböző protonjaihoz tartozó két sorozata determinálja. Ezért az ^1H NMR-vizsgálatokkal tisztázott sztereokémiai problémákat két csoportra osztjuk, aszerint, hogy e két paraméter közül melyiket használtuk fel megoldásukra.

2.1.1. Indének geometriai izomerjei

Az egymás mellett keletkező etilidén-indén típusú **25** és **26** vegyület az aromás gyűrűkre jellemző ún. anizotróp effektus felhasználásával különböztethető meg [17].



25



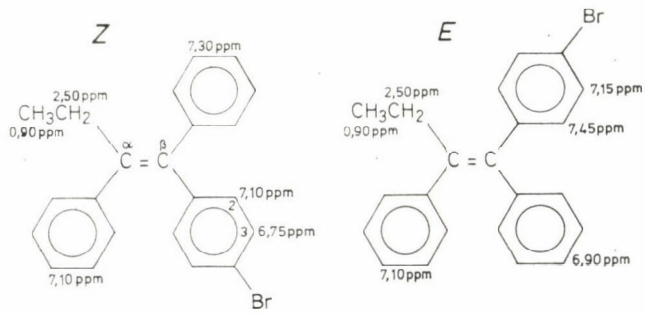
26

A különböző molekuláris környezetben előforduló protonok kémiai eltolódását két fő tényező: az elektronsűrűség és az anizotróp hatások determinálják. Egy adott proton körüli elektronsűrűség rendszerint nem függ a térszerkezettől; nagyjából azonos a különféle sztereoizomerekben. Ezzel szemben az anizotróp hatás igen. Valamely hidrogénatom környezetében, a hozzá térben közel elhelyezkedő poláris kötések, funkcióscsoportok, gyűrűk megváltoztatják a helyi mágneses teret, s ezzel az illető hidrogénatom kémiai eltolódását. A változás mértéke, sőt iránya is a proton és a „szomszédcsoport" távolságától és kölcsönös térbeli helyzetétől függ [lásd pl. 18a]. Az aromás gyűrűk a delokalizált π-elektronrendszer indukálta lokális mágneses tér révén úgy befolyásolják a közel kerülő protonok eltolódását, hogy ha ezek a gyűrű síkjában foglalnak helyet, akkor nő, ha a gyűrű síkja „fölött", ill. „alatt" helyezkednek el, akkor csökken ennek értéke.

Az várható tehát, hogy a molekulaszerkezetből következően kényszerű planáris elrendeződésben az etilidéncsoport olefinprotonjának a **25**, a metilcsoportnak a **26** izomerben legyen nagyobb az eltolódása. Látható a képletben, hogy a relatív eltolódás csakugyan ellentétes a két csoportra az izomerekben. A **25** izomer esetén az olefinhidrogén eltolódása nagyobb (0,28 ppm-mel), a metiljelé viszont kisebb (0,08 ppm-mel). Ekként rendkívül egyszerű a geometriai izomerek és a spektrumok egymáshoz rendelése.

2.1.2. Triaril-etilének geometriai izomerjei

Az aromás gyűrűk anizotrópiájának irányfüggését, és egyben a közel kerülő hidrogének ellenkező értelmű eltolódásának sztereokémiai hasznosíthatóságát igazolandó mutatjuk be — a **27—28** izomer pár példáján —, hogyan különböztethetők meg a *Z*- és *E*-triaril-etilének.



27 **28**

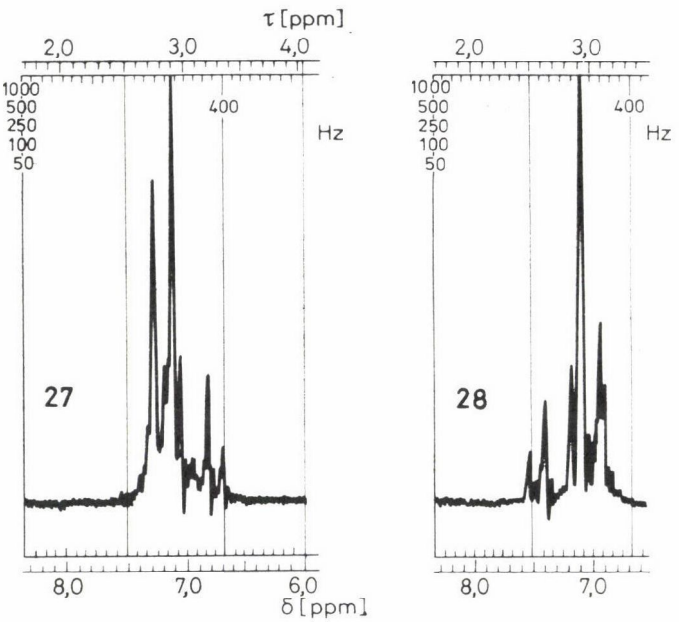
$\Delta = \delta_E - \delta_Z$ [ppm]

$\Delta\delta CH_3 = 0$	$\Delta\delta ArH_{2,6} = 0{,}35$
$\Delta\delta CH_2 = 0$	$\Delta\delta ArH_{3,5} = 0{,}40$
$\Delta\delta Ph_\alpha = 0$	$\Delta\delta Ph_\beta = -0{,}40$

A *Z*- és *E*-stibbének (Ph—CH=CH—Ph) és az 1,1-difenil-etilén ($H_2C{=}CPh_2$) ^1H NMR-spektruma igazolja, hogy csak az *E*-stilbén planáris molekula: a *cisz*-vicinális és geminális gyűrűk koplanáris elhelyezkedése a sztérikus gátlás miatt nem lehetséges [19].

A **27** és **28** izomereknél ezért a középső (**27** esetén a *para*-diszubsztituált-, **28** izomernél a β-szénatomhoz kapcsolódó fenil-) gyűrű hidrogénjei a szélső gyűrűk síkja „fölött", illetve „alatt" kényszerülnek elhelyezkedni, tehát eltolódásuk várhatóan csökken. Valóban ez a helyzet: a *Z*-izomernél a *para*-brómfenilgyűrű 2,6-, illetve 3,5-helyzetű protonjainak eltolódása 0,35, illetve 0,40 ppm-mel kisebb, mint *E*-párjánál, míg a β-szénatomhoz kapcsolódó fenilgyűrű jele az *E*-izomer esetén kisebb eltolódású (0,40 ppm-mel). Ugyanakkor az α-fenilgyűrű és az etilcsoport jelei azonos kémiai eltolódásoknál vannak mindkét izomernél (lásd a képletek alatt feltüntetett A-értékeket !).

Ez a különbség nemcsak ismeretlen szerkezetű analógok térszerkezetének a kémiai eltolódások kiszámításán alapuló megkülönböztetését teszi lehetővé, de a geometriai izomerek enélkül is — a spektrumra egyetlen pillantást vetve — felismerhetők: a *para*-diszubsztituált gyűrű ún. $AA'BB'$ multiplettjének, amely a két fenilgyűrű jelével részben átfedve jelentkezik, a *Z*-izomereknél a kisebb eltolódású (a H-3,5 atomokhoz tartozó) fele a fenilgyűrű jelétől a kisebb δ-értékek felé elcsúszva, az *E*-izomereknél viszont a nagyobb kémiai eltolódású, s a H-2,6-protonoktól származó része különül el (7. ábra).



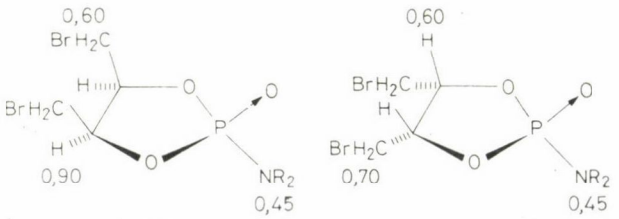
7. ábra. A **27** és **28** vegyületek ^1H NMR-spektrumrészlete (6,5—8,3 ppm) a *para*-diszubsztituált benzolgyűrű hidrogénjeinek $AA'BB'$ multiplettjével és a két fenilszubsztituens ezzel átfedő jelével, deuterokloroformos oldatban

2.1.3. Gyűrűs foszfamidok *cisz-* és *transz*-izomerjei

A **29, 30** gyűrűs foszfamidok előállítását KUSZMANN és VARGHA már 1966-ban leírták [20], de a *cisz–transz* izomer-szerkezetek hozzárendelése az egymás mellett keletkező termékekhez az akkor rendelkezésre álló módszerekkel nem volt lehetséges. Majd egy évtizeddel később, az NMR-spektroszkópia egy jól ismert elvét, az aromás oldószerek anizotróp hatását (aromatic solvents induced shifts, ASIS [21]) kiaknázva sikerült csak a térszerkezetek kiderítése [22].

Az aromás gyűrűben delokalizált elektronok indukálta helyi mágneses tér nemcsak az aromás gyűrűt tartalmazó molekulák protonjainak kémiai eltolódását változtatja meg, de aromás vegyületeket (leggyakrabban hexadeuterobenzolt, ritkábban pentadeuteropiridint) oldószerként alkalmazva is az oldott molekulák hidrogénjeinek specifikus kémiai eltolódásváltozása tapasztalható, az indifferens oldószerekben (pl. széntetrakloridban, vagy deuterokloroformban) mért értékekhez képest. A specifikus hatásnak az a magyarázata, hogy oldószer és oldott molekula között rögzített szerkezetű kapcsolat létesül: ún. kolliziós komplexek alakulnak ki, amelyekben a π-elektronrendszer koordinálódik az oldott molekulák pozitívan polarizálódott részéhez. Ezért a pozitív töltésközéppont környezetében levő hidrogének kémiai eltolódása nagyobb mértékben változik meg az aromás oldószerben. Nevezetesen: csökken, hiszen a kolliziós komplexekben a koordinálódó oldott molekulák az aromás gyűrű síkja „fölött" illetve „alatt" helyezkednek el [18b].

$$\Delta\delta = \delta_{CDCl_3} - \delta_{C_6D_6}[\text{ppm}]$$

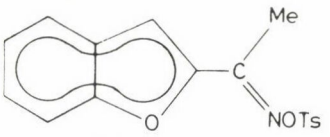


$R = CH_2 - CH_2Cl$

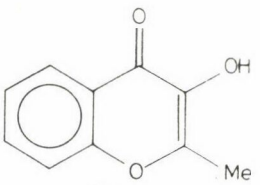
A **29** és **30** molekulák legnegatívabban polarizálódott része természetesen a foszforhoz dative kapcsolódó oxigénatom. Az ASIS ekként az ettől legtávolabb levő csoportokra, azaz az *E*-izomer (**30**) bróm-metilcsoportjára, a *Z*-izomernél (**29**) pedig az ezzel azonos szénatomhoz kapcsolódó gyűrűs hidrogénjeire kell nagyobb legyen. Mivel az egyik izomernél a bróm-metil-csoportra 0,6 ppm-mel, a gyűrűs hidrogénekre 0,9 ppm-mel, míg a másiknál 0,7, illetve 0,6 ppm-mel csökken a hexadeutero-benzolban mért kémiai eltolódás a deuterokloroformos oldatban észlelt értékekhez képest, előbbihez a *Z*-, utóbbihoz az *E*-konfiguráció rendelhető [22].

2.1.4. Dihidro-benzofuránok *Z*- és *E*-izomerjei

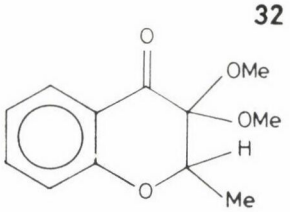
VARGHA és mtsai 1949-ben írták le [23] a **31** benzofuril-metil-keton-toziloxim vizes metanol hatására végbemenő átrendeződését, amelynek főterméke, a kristályos 2-metil-3-hidroxi-kromon (**32**) mellett egy folyadék is keletkezik, mint mellékkomponens.



31

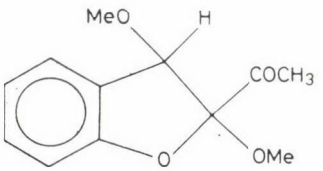


32

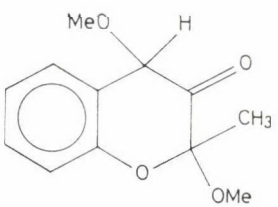


33

Ennek a **33** ketál-típusú szerkezetet tulajdonították, később más szerzők fel-, majd még ugyanabban a közleményben — spektroszkópiai adatokkal indokolva — elvetették a **34** szerkezetet, és a **35** változatot javasolták.



34



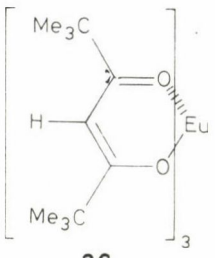
35

Saját IR-, NMR- és tömegspektroszkópiai vizsgálataink, valamint a folyadék kémiai tulajdonságai alapján megállapítottuk, hogy a **34** szerkezet helyes [24, 25]. Ebben (miként különben **33** és **35** vegyületekben is) két aszimmetriacentrum fordul elő, ezért felmerült a *Z*- és *E*-izomerek egymás melletti keletkezésének lehetősége. Midőn a kérdés tisztázása céljából elkészítettük a folyadék ^{1}H NMR-spektrumát, gyanunk beigazolódott és a két izomert gázkromatográfiásan sikerült szétválasztanunk. Ekkor azzal a problémával kerültünk szembe, hogy a kb. 2 : 1 arányban keletkező izomerek térszerkezetét kellett kiderítenünk. Erre a célra a siftreagens-technika [18c] kínálkozott.

Ezt a mintegy évtizede bevezetett és rendkívül hatékonynak bizonyult módszert [26] az oldószereffektus egy felnagyított teljesítőképességű, speciális formájának is felfoghatjuk. Lényege, hogy a vizsgált anyag oldatához vala-

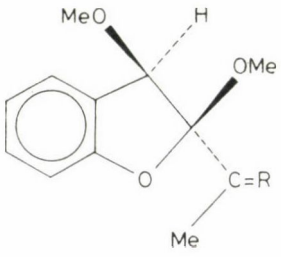
milyen, a lokális mágneses teret erősen megváltoztató anyagot adunk, amely rögzített szerkezetű konglomerátumot képes alkotni az oldott anyaggal, s ezáltal specifikusan befolyásolja utóbbi mágneses magjainak (protonrezonancia esetén hidrogénjeinek) kémiai eltolódását.

A mágneses teret befolyásoló adalék-anyagként a ritkaföldfémek szolgálnak, amelyek speciális elektronszerkezetük révén igen erős helyi mágneses teret indukálnak környezetükben. Ezeket szerves komplexek formájában alkalmazzák, ahol a komplex-képző partner valamilyen kelátgyűrűs szerves vegyület, alkalmasan β-dioxo-származék enol-kelátja. E komplexek a központi ritkaföldfématom koordinációbővülése közben komplex koordinációs kötést létesítenek az oldott molekula alkalmas elektrondonor csoportjával, kötetlen elektronpárral rendelkező heteroatomjával, vagy OH, NH, SH stb. csoportjával, és a koordinációs ponttól távolodva rohamosan csökkenő mértékben, tehát specifikusan és igen jelentősen megváltoztatják az oldott molekula protonjainak kémiai eltolódását („siftjét"). A komplexszé alakítás egyben megoldja a ritkaföldfém szerves oldószerben oldhatóvá tételének problémáját is. A siftreagensek legelterjedtebb képviselője a trisz-dipavaloil-metán-európium komplex (**36**), amely gyakorlati célokra a legalkalmasabbnak bizonyult [18c]. Nö-

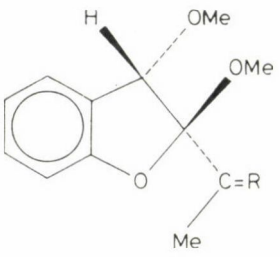


36

vekvő mennyiségű hozzáadása a vizsgálati oldathoz a kémiai eltolódások fokozatos növekedését eredményezi, miközben saját jele a spektrum érdektelen „üres"-tartományába tolódik el, és egyidejűleg csak minimális jelszélesedések következnek be.



37 R = O
39 R = NOBz



38 R = O
40 R = NOBz

Visszatérve az eredeti problémához, a **34** vegyület két sztereoizomerjének megkülönböztetése a sift-reagens technikával rendkívül egyszerű [27]. A **37** és **38** molekulák legerősebben elektrondonor jellegű csoportja a karbonil-szubsztituens. Így a siftreagens koordinálódása ezen a helyen várható (3. táblázat). Ekkor a karbonillal *cisz*-helyzetű 3-as szubsztituens kémiai eltolódása nagyobb mértékben változik.

3. táblázat

A **37—40** *vegyületek H-3 jelének kémiai eltolódásváltozása különböző siftreagens koncentrációk esetén*

$Eu(DPM)_3$ mg/ml	**37**	**38**	**39**	**40**
20	0,26	0,08	0,95	0,21
30	0,50	0,21	1,21	0,75
40	0,76	0,33		
50	1,01	0,45		

Elegendő tehát a 3-as gyűrűhidrogén jelének azonos komplex-koncentráció hatására bekövetkező eltolódását összehasonlítani a térszerkezetek kiderítéséhez. A **37** *Z*-izomerben a 3-as hidrogén és a karbonil-csoportok (s egyidejűleg a két metoxi-csoport is) *cisz*-helyzetben vannak, míg a **38** molekulában *transz*-állásúak. Így a H-3 jel nagyobb eltolódása a **37** szerkezet egyértelmű bizonyítéka. További bizonyíték, hogy a **37** vegyületből készült **39** oximbenzoilészternél is jóval nagyobb az eltolódásváltozás a H-3 jelen, azonos siftreagens koncentráció esetén, mint a **38** izomerből kapott **40** analóg spektrumában [27].

2.1.5. Enantiomerek ^1H NMR-megkülönböztethetősége

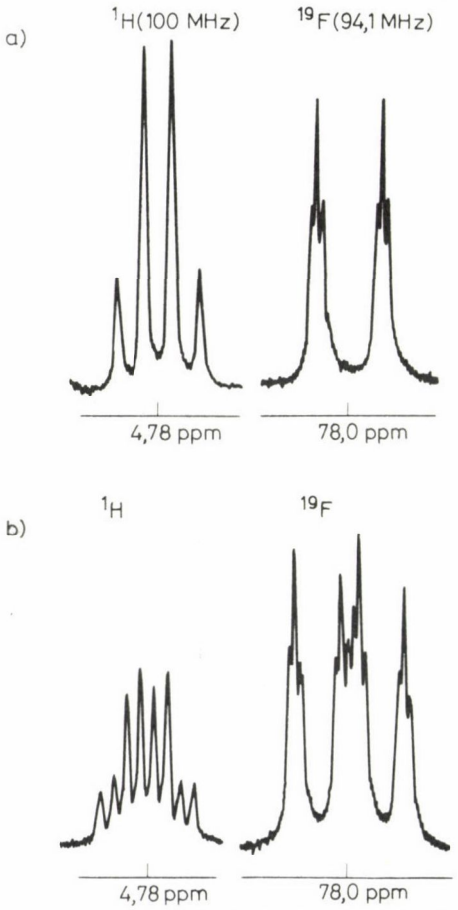
Az optikai izomerekben ugyanazok az atomok, funkciócsoportok azonos relatív térhelyzetben fordulnak elő, ezért valamennyi fizikai tulajdonságuk (így az op, az IR-, UV-, tömeg- és NMR-spektrumaik is) — kivéve a kiroptikai sajátságokat (forgatás, CD- és ORD-spektrum) — azonos. Hogyan lehet hát mégis az optikai izomerekkel kapcsolatos sztereokémiai problémákat (abszolút konfiguráció, optikai tisztaság meghatározása, racemizáció követése, illetve kimutatása) ^1H NMR-módszerrel vizsgálni?

A módszer lényegében a preparatív kémiában is használatos eljárás átültetése a spektroszkópiai vizsgálatok körülményei közé. Amikor a vegyész enantiomereket ($R_i = R_{ismeretlen}$, $S_i = S_{ismeretlen}$) akar szétválasztani, ahhoz a módszerhez folyamodik, hogy az optikai izomereket egy alkalmas reaktív csoportjuk reakcióba vitelével olyan partnerrel reagáltatja, amely maga is tartalmaz egy aszimmetriacentrumot. Ha ennek valamelyik (pl. $R_p = R_{partner}$) optikai izomerjét reagáltatják az ismeretlen összetételű enantiomer keverékkel, a képződő, s két-két aszimmetriacentrumot tartalmazó R_iR_p és S_iR_p termékek

már diasztereomér viszonyban vannak egymással, azaz fizikai tulajdonságaik (kristályforma, oldékonyság, R_f-értékek, stb.) nem azonosak, s így elválaszthatók (frakcionált kristályosítással, futtatással stb.).

Akirális oldószerekben az enantiomerek ^1H NMR-spektruma tehát azonos. Ha azonban egy optikailag aktív oldószer valamelyik tiszta enantiomerjében oldjuk fel a racemátot, vagy egy részlegesen rezolvált mintát, a diasztereomer viszonyban levő R_aR_0 és S_aR_0 (a vizsgált anyag R_a és S_a enantiomerjeiből és az optikailag aktív oldószer — pl. R_0 — molekuláiból képződő) kolliziós komplexek megfelelő spektrumjelei elkülönülnek egymástól. Intenzitásarányuk (ez racemátoknál minden analóg jelpárra 1 : 1) közvetlenül megadja az optikai tisztaságot: az enantiomer arányt [18d].

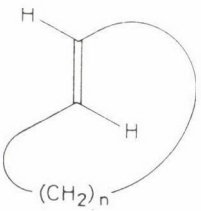
Az elmondottak szemléltetéséül a 8. ábrán bemutatjuk a racém α-trifluormetil-benzil-alkohol proton- és fluor-rezonancia-spektrumának egy-egy



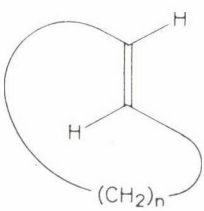
8. ábra. A racém α-trifluormetil-benzil-alkohol ^1H NMR- és ^{19}F NMR spektrumrészlete a metinproton, ill. a trifluormetil jellel, a) deuterokloroformban és b) optikailag aktív (—)α-(1-naftil)-etilamin oldatban

részletét a metin-kvartettel (a kvartett felhasadást a három vicinális fluorral fellépő spin-spin csatolás okozza), illetve a fluor-dublettel, akirális oldószerben (deuterokloroform) és optikailag aktív királis oldószerben [(−)α-(1-naftil)-etilamin], ahol mindkét jel megkettőződik [28].

Konkrét alkalmazásként a *transz*-cikloolefinek racemizációs sebességének rendkívül érdekes gyűrűtagszám-függését idézzük az irodalomból [29]. Ezek két enantiomer alakban léteznek (**41, 42**), amelyek a kettőskötésnek a metilénlánchoz viszonyított és a kettőskötéssel szomszédos egyszeres szén—szén kötések körüli átfordulásával (tehát a lánc két szakaszának egymáshoz képest lezajló belső rotációjával) alakulhatnak egymásba: optikailag aktív enantiomerjeik belső rotációval racemizálódhatnak.



41



42

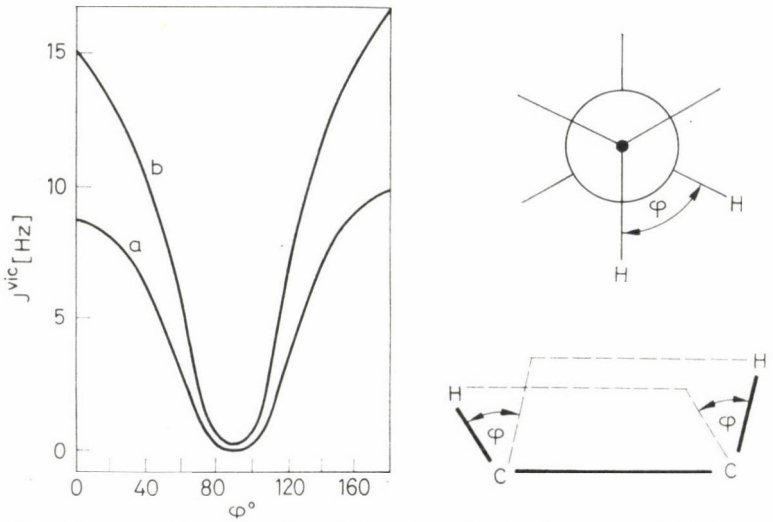
Részben elméleti számításokkal, részben királis oldószerben végzett NMR-mérésekkel meghatározták a 8, 9 és 10 szénatomos (n = 6, 7 és 8 metilén-csoportot tartalmazó) homológok racemizációs sebességét, s azt találták, hogy ez $6 \cdot 10^5$ év, 70 s, illetve $8 \cdot 10^{-4}$ s. Vagyis a gyűrűtagszám növekedésével nagyságrendekkel nő a részleges gyűrűátfordulás valószínűsége. Ez nyilvánvaló, hiszen kisebb gyűrűtagszám esetén az átfordulás sztérikusan erősen gátolt.

2.2.1. *Z*- és *E*-1,2-diszubsztituált oxiránok

Az előző öt pontban a kémiai eltolódás volt a szerkezetfelderítés kulcsa. A következő néhány példában a másik alapvető ^{1}H NMR-spektrumparaméter, a csatolási állandó játsza a kulcsszerepet. Ez érzékenyen függ a csatolódó magok kölcsönös térbeli helyzetétől, s ezért különösen alkalmas sztereokémiai problémák tisztázására. A protonok közötti csatolások közül a vicinális helyzetűek kölcsönhatásai a legfontosabbak, mert egyrészt ezek mindig jól mérhető nagyságú csatolási állandókkal jellemezhetők, másrészt nagyságuk elsősorban a vicinális CH-kötések diéderes szögétől függ. Ezt a kapcsolatot a nevezetes Karplus-összefüggés [30] írja le. Eszerint a csatolási állandónak minimuma van a 90° körüli diéderes szögeknél, míg a 0° és 180° diéderes szögekhez két különböző (utóbbi esetben nagyobb) maximum tartozik. A Karplus-összefüggés eszerint $J = C \cdot \cos^2 \varphi - K$ alakú, ahol J a Hz-ekben mért csatolási

állandó, φ a diéderes szög, C és K pedig a $0° < \varphi < 90°$ és $90° < \varphi < 180°$ diéderesszögtartományokra eltérő nagyságú konstansok (9. ábra).

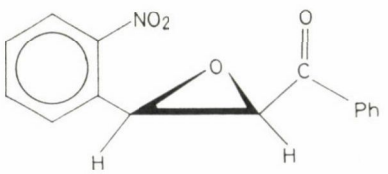
Bár az összefüggés csak kvalitatív (a kísérletileg mért csatolási állandókból nem lehet kiszámítani a diéderes szöget), arra kiválóan alkalmas, hogy



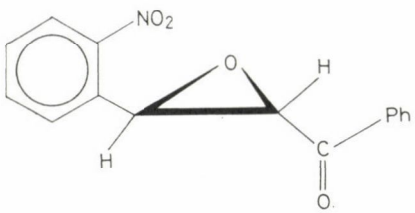
9. ábra. Vicinális protonok csatolási állandójának (a) elméleti (számított) és (b) kísérleti (mért) függése a diéderes szög nagyságától [273]

pl. *cisz-* és *transz*-helyzetű olefinprotonokat ($\varphi = 0°$, illetve 180°, tehát $J^{vic}_{cisz} < J^{vic}_{transz}$), vagy ekvatoriális és axiális ciklohexángyűrűs hidrogéneket (két-két ekvatoriális vagy axiális gyűrűs hidrogén diéderes szöge 60°, illetve 180°, így $J_{e,e} < J_{a,a}$) jól megkülönböztethessünk a csatolási állandó alapján.

43

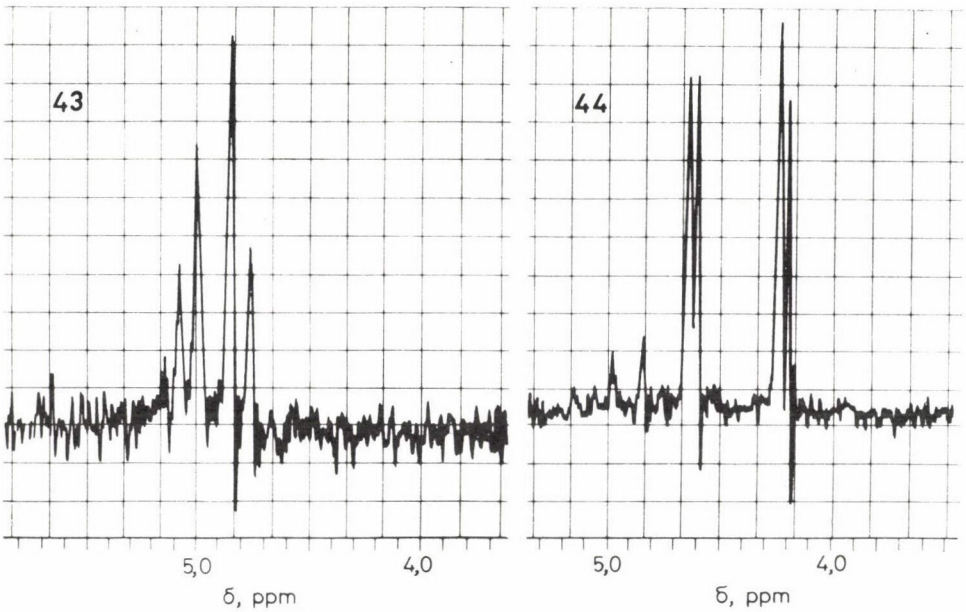


44



Például a **43** és **44** *Z*- és *E*-kalkonepoxidok, az előbbieknél 5, utóbbiaknál 2 Hz körüli csatolási állandó révén könnyen megkülönböztethetők [31]. Különösen érzékletessé teszi az izomerek spektruma közötti eltérést, hogy nemcsak a vonalak távolsága, de intenzitása is változik a térszerkezettől függően (10. ábra).

A két oxirángyűrűs hidrogén jele egy-egy dublett, ún. *AX* spektrum, amelynek vonalai azonos intenzitásúak, ha a dublettek távolsága (az *A* és *X* protonok $\Delta\nu AX$ kémiai eltolódáskülönbsége) legalább egy nagyságrenddel nagyobb (Hz-ekben megadva), mint a dublettek két-két vonalának távolsága

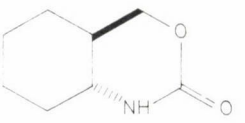


10. ábra. A **43** és **44** Z- és E-kalkonepoxidok ^{1}H NMR-spektrumrészlete 60 MHz mérési frekvencián az oxiránprotonok jelével

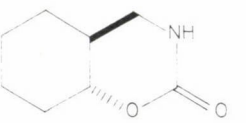
(a J_{AX} csatolási állandó). Mivel a kémiai eltolódáskülönbség kb. 0,5 ppm (30 Hz) a kalkonepoxidok gyűrűhidrogénjeinél, az *E*-izomer esetén (J = 2 Hz) ez a feltétel fennáll (ez az ún. elsőrendű kölcsönhatás). A *Z*-izomernél viszont (J = 5 Hz) már nincs meg az egy nagyságrend eltérés $\Delta\nu AX$ és J_{AX} között, s magasabbrendű kölcsönhatás lép fel amikor a dublettek egymáshoz közeledésén és a dublettek vonalainak a nagyobb J értéknek megfelelő eltávolodásán kívül a dublettek belső vonalainak intenzitásnövekedése, s a külsők egyidejű gyengülése is bekövetkezik [18]. Végeredményben tipikus *AB* spektrum keletkezik, amely vizuálisan is eltér az *E*-izomer *AX* spektrumától.

2.2.2. Ciklohexángyűrűvel kondenzált perhidrooxazinok konfigurációja és konformációja

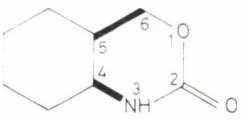
A címadó vegyületek (és izomerjeik) az előállítás módjából (2-hidroximetil-ciklohexil-amin, illetve 2-aminometil-ciklohexanol + karbamid) következően konfigurative ismertek (sztereoegységes *Z*- vagy *E*-izomerek a reagensek), kérdéses viszont konformációjuk.



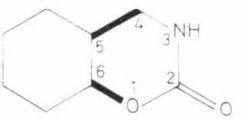
45



47



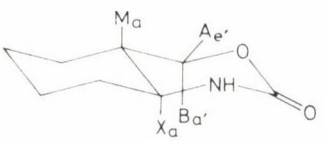
46



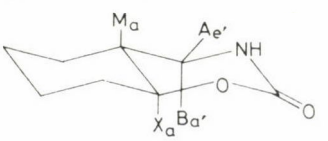
48

A protonspektrumok hőmérséklet- és oldószer-invarianciája konformative homogén rendszerek kialakulását igazolja [32]. Nyilvánvaló, hogy az *E*-izomerek (**45, 47**) így csak a szék—szék konformációban (**45a, 47a**) fordulhatnak elő. A *Z*-izomereknek azonban két szék—szék konformációjuk van (**46a**, **b** és **48a, b**), amelyek bármelyike előfordulhat.

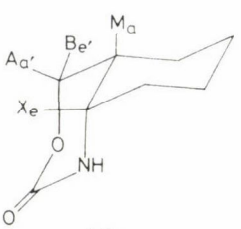
A konformációk meghatározása a heterogyűrűs metiléncsoport és az anellált szénatomokhoz kapcsolódó két hidrogén alkotta *ABMX* spinrendszer paramétereinek értékéből kiindulva lehetséges [32]. Az alapelv részben a csatolási állandók Karplus-összefüggéséből következő $J_{a,a} > J_{e,e} \approx J_{e,a}$ viszonya, részben a ciklohexánokra és heteroanalógjaikra teljesen általános érvényű



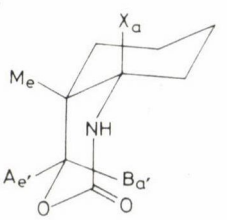
45a



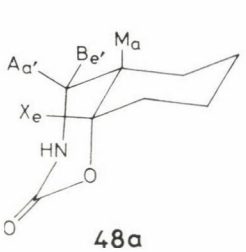
47a



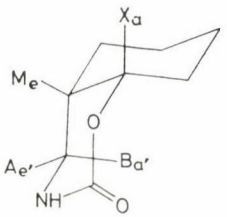
46a



46b



48a



48b

$\delta H_a < \delta H_e$ tapasztalati szabály, ami a gyűrű anizotróp hatásával kapcsolatos [18f].

Szemügyre véve a **45—48** vegyületek konformációit feltüntető sztereoképleteket, belátható, hogy:

1. $$J_{BM}(E) \approx J_{BM}(\mathbf{Zb}) > J_{BM}(\mathbf{Za})$$

mivel ugyanebben a sorrendben $J_{a,a}$, $J_{a,a}$ és $J_{e,e}$ csatolásokról van szó,

2. $$\Delta\nu X(E) \geqslant \Delta\nu X(\mathbf{Zb}) > \Delta\nu X(\mathbf{Za})$$

ahol $\Delta\nu X$ az X-jel szélessége Hz-ekben, mivel X részben az M protonnal, részben a szomszédos metiléncsoport ekvatoriális és axiális hidrogénjeivel is csatolódik, s így a jelszélességet rendre két $J_{a,a}$ és egy $J_{a,e}$ (E), egy $J_{a,a}$ és két $J_{a,e}$ (**Zb**), illetve két $J_{e,a}$ és egy $J_{e,e}$ csatolás (**Za**) szabja meg. (A háromszoros felhasadás miatt a vonalak egybefolynak, s ezért csak a jelszélesség kapható meg a spektrumból.) Végül:

3. $$\delta X(E) \approx \delta X(\mathbf{Zb}) < \delta X(\mathbf{Za})$$

a $\delta H_a < \delta H_e$ szabály alapján. Igaz ugyan, hogy a ciklohexán- és a heterogyűrűk szempontjából a Z-izomerekben ellentétes az X proton térállása, de árnyékolását illetően a ciklohexángyűrű a mérvadó.

4. táblázat

A **45—48** *vegyületeknek a konformáció meghatározás szempontjából döntő* ^1H *NMR-adatai*

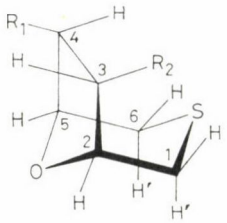
δH_A (ppm)	4,17	4,22	3,30	3,42
δH_B (ppm)	3,90	4,11	2,95	3,06
δH_X (ppm)	2,98	3,65	3,87	4,45
J_{AB} (Hz)	10,5	12	12	12
J_{AM} (Hz)	4	2,5	5	4
J_{BM}(Hz)	11,5	2,5	11	4
$\Delta\nu X$* (Hz)	21	10	25	8

* Az X jel J_{MX} értékével arányos szélessége.

Az 1., 2. és 3. pont szerinti relatív nagyságukból kiindulva, valamennyi — konformáció szempontjából mérvadó — spektrum-paraméter (J_{BM}, $\Delta\nu X$ és δX) értéke (4. táblázat) egybehangzóan azt bizonyítja, hogy a *Z*-izomerek az **a** konformációban vannak, tehát az anellált heteroatom (függetlenül attól, hogy oxigén vagy nitrogén) *axiális* térállású a ciklohexángyűrűhöz képest [32].

2.2.3. Biciklo-tioxánok konfigurációja

Annak szemléltetéséül, hogy a csatolási állandók diéderes szög-függése bonyolultabb sztereokémiai problémák tisztázására is alkalmas, választottam példaként a **49** ($R_1 = R_2 = OMs$) vegyület 3,4-helyzetben különféleképp szubsztituált, illetve **50** ($X = O, S, NR$) triciklusos származékainak szerkezetigazolását [33].

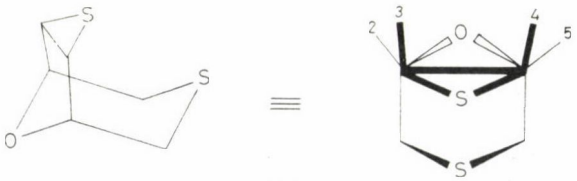


49

50

(X = O, S, NR)

49 szubsztitúciós reakcióiban — az **50** triciklusok prekurzoraként — az egyik mezilcsoport helyén más szubsztituenst tartalmazó származékokat állítottak elő [34]. El kellett döntenünk, hogy az *exo*- (R_1), vagy az *endo*-helyzetű (R_2) meziloxicsoport cserélődött ki. Hasonlóképpen tisztázandó volt a triciklusos származékok esetében a hármasgyűrű térállása is.

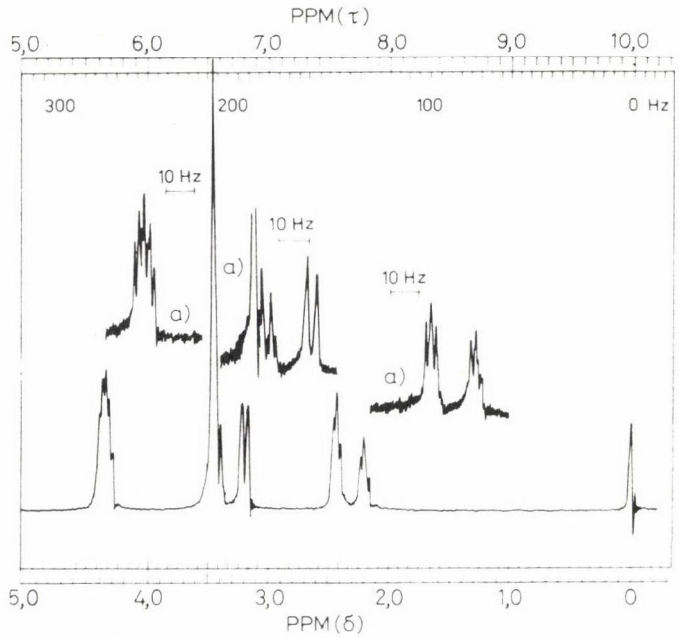


51

52

A megoldást az **50** (X=S) vegyület példáján mutatom be. A két lehetséges szerkezet **51** és **52**. A sztereoképletek mellett a két lehetséges sztereoizomer egy-egy olyan vetületét is feltüntettem, amelyen a C-2,3 és C-4,5 atomok átfedésbe kerülnek („felülnézet"). E vetületen közvetlenül lemérhető ugyanis a 2-es és 3-as, illetve a 4-es és 5-ös C—H kötések diéderes szöge. Ez a $J_{2,3}$ és $J_{4,5}$ csatolási állandók nagyságát megszabó diéderes szög az **51** izomernél kb. 30°, míg az **52** vegyületre kb. 90°. A Karplus-összefüggésből következően $J_{2,3} \equiv J_{4,5}$ az **52** vegyületre zérus, míg **51** esetén véges értéke van, s feltehetően jól mérhető felhasadást okoz a spektrumon.

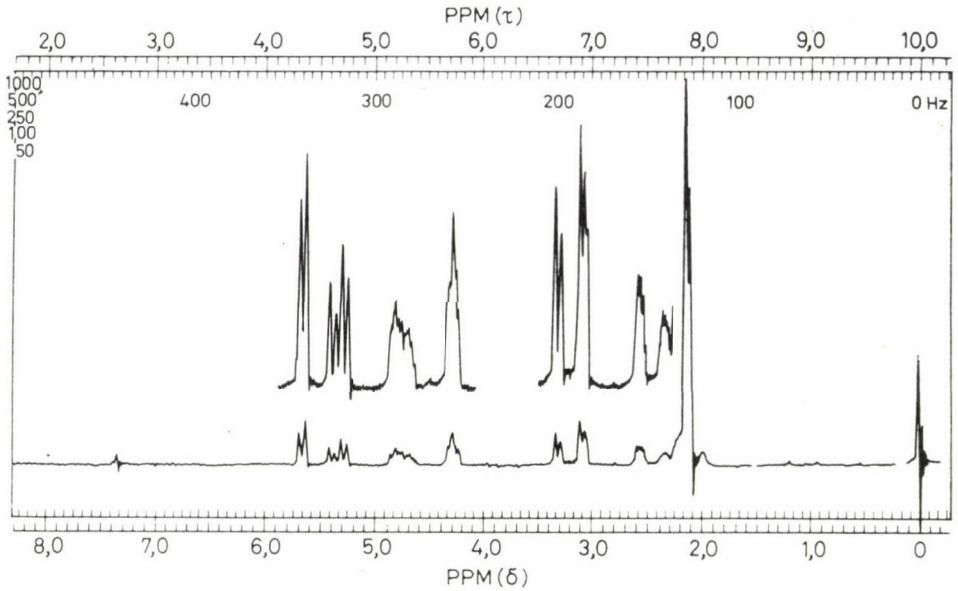
Mivel **50** (X=S) spektrumában (11. ábra) a H-3,4 protonok jele szingulett, a $J_{2,3} \equiv J_{4,5}$ csatolási állandó zérus értéke, s ezzel az **52** térszerkezet (a két kénatom „anti"-állása) igazoltnak tekinthető.



11. ábra. Az **50** (X=S) vegyület ^{1}H NMR-spektruma 60., ill. 90 MHz (a) mérési frekvencián

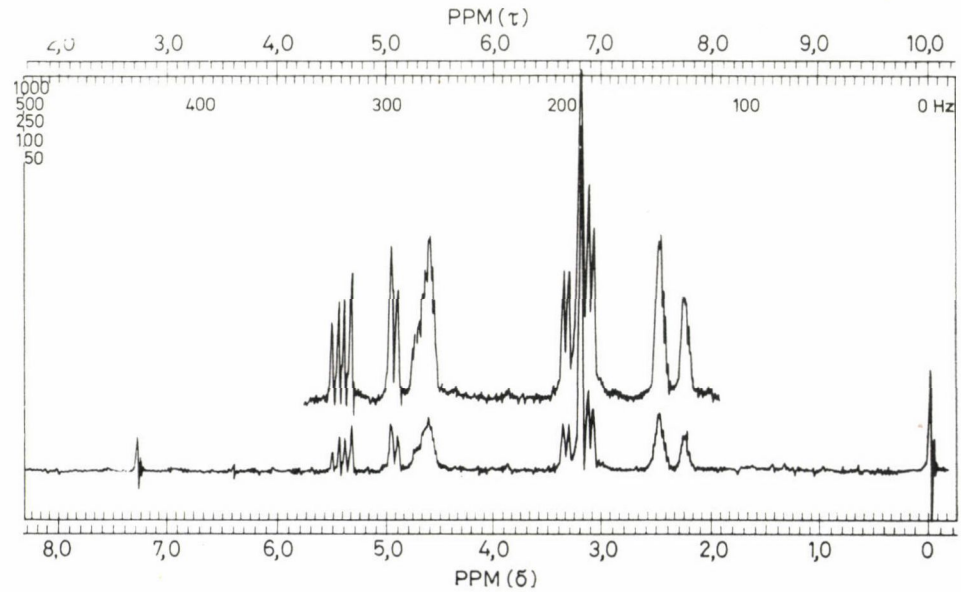
Fenti okfejtésünk helytállóságát egy-egy szimmetrikusan és aszimmetrikusan szubsztituált származék, a **49** ($R_1 = R_2 = OAc$) és **49** ($R_1 = Br$, $R_2 = OMs$) vegyületek spektrumát (12. és 13. ábrák) összehasonlítva igazolhatjuk.

A diacetoxi-vegyület spektrumában ugyanis — a szubsztituensek szomszédságának megfelelően — a két legnagyobb kémiai eltolódású H-3 és H-4 atom egy-egy dublettet, illetve kvartettet ad. Világos, hogy a kisebb eltolódású kvartett az *endo*- (3-as), a dublett az *exo*-helyzetű (4-es) acetoxi-csoporttal szomszédos hidrogéntől származik. A dublett felhasadás a $J_{3,4}$ csatolás ered-



12. ábra. A **49** (R_1=R_2=OAc) vegyület ^{1}H NMR-spektruma 60 MHz mérési frekvencián

ménye és az *exo*-helyzetű szubsztituenssel szomszédos hidrogén, a 90°-os diéderes szögnek megfelelően, csakugyan nem csatolódik 5-ös szomszédjával. Ugyanakkor a $J_{2,3}$ csatolás jól megfigyelhető felhasadást okoz az *endo*-acetoxi-csoporttal geminális 3-as hidrogén jelén.



13. ábra. **A 49 (R_1=Br, R_2=OMs) vegyület ^{1}H NMR-spektruma 60 MHz mérési frekvencián**

A bróm-vegyület spektrumában a kvartett gyakorlatilag helyben marad (5,4 ppm-nél van, míg a dimeziloxi-származék esetén 5,3 ppm-nél jelentkezik), a dublett eltolódása viszont 5,7 ppm-ről 4,9 ppm-re csökken [33]. Ebből következik, hogy 1) a 4-es *exo*-meziloxi-csoportot helyettesíti a brómatom, amely 2) ugyancsak *exo*-állású (a 4-es proton jele továbbra is dublett), tehát a szubsztitúció a konfiguráció retenciójával ment végbe.

3. Dinamikus NMR- (DNMR-) spektroszkópia

Hosszú időn át — nem utolsó sorban éppen a térszerkezetekre vonatkozó elméletek kialakulása és kísérleti bizonyítása következményeképpen — a molekulákat merev, sztatikus alakzatoknak tekintették. Az előző két pontban mi is a molekulaszerkezet eme sztatikus képét választottuk (persze a tárgyalt esetekben teljes joggal) meggondolásaink kiindulópontjául. A kémia történetében az NMR-spektroszkópia az első kísérleti módszer, amely lehetővé teszi hogy a molekulák dinamikus természetéről közvetlen és rendkívül érzékletes információkat gyűjthessünk. Egyrészt ezért, másrészt, mert — a dolog természetéből következően — a dinamikus jelenségek külön csoportot képeznek az előzőekben bemutatott sztereokémiai problémákhoz képest, célszerű a DNMR-spektroszkópiát külön tárgyalni. Valójában azonban ugyanarról a módszerről, ti. az NMR- (alábbi példáinkban kizárólag az ^{1}H NMR-) spektroszkópiáról van szó, mindössze most a spektrum hőmérsékletfüggését vizsgáljuk.

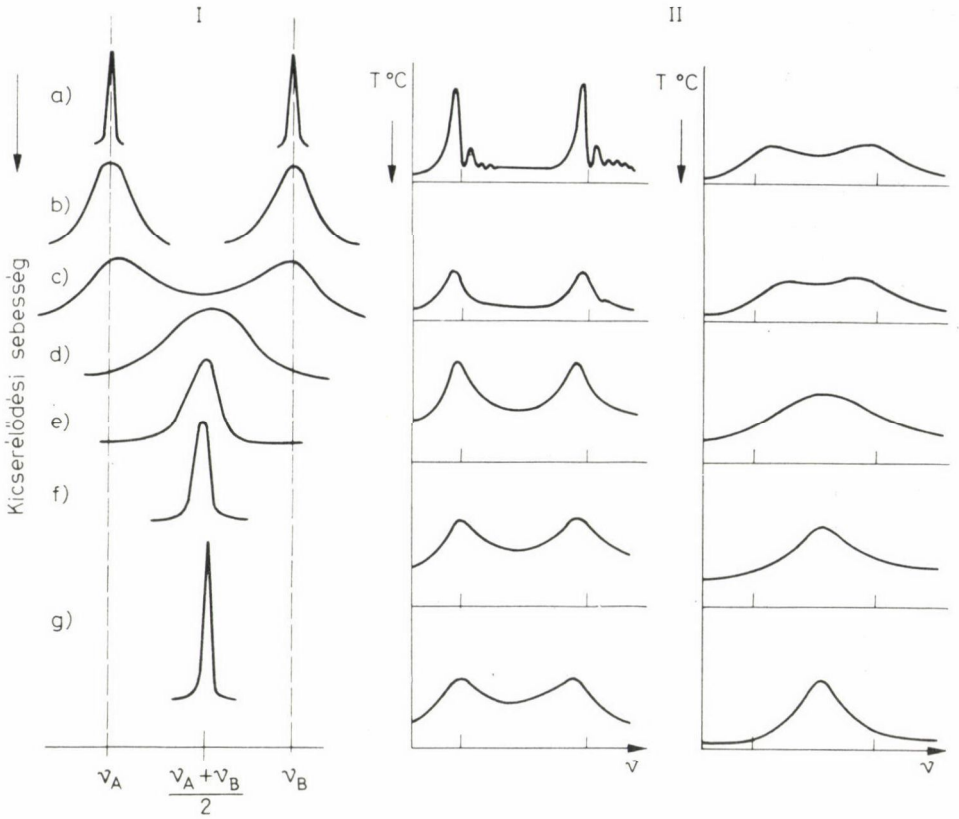
A molekulák egy része merev, sztatikus rendszer, többségük azonban különféle belső mozgásokat végez, s ezek során változik a molekula egyes részeinek kölcsönös térbeli helyzete, tehát a térszerkezet.

E belső mozgások leggyakoribb fajtái a gátolt rotáció, nem planáris vegyértékorientációjú atomok, továbbá a nem planáris gyűrűk inverziója, a gyűrűátfordulások és a vegyértékizomerizáció. E jelenségek közül elsőként a gátolt rotációt tanulmányozták. Ezért először erről szólunk, egyúttal bemutatva e belső mozgás spektrumot befolyásoló hatását is.

3.1. *Gátolt belső rotáció*

Az *N*,*N*-dimetil-formamid (**53**, R = H) és homológjai ^{1}H NMR-spektrumában szobahőmérsékleten két azonos intenzitású metiljel van. Fokozatosan növelve a hőmérsékletet a két vonal előbb kiszélesedik, majd egybeolvad, végül az átlageltolódás értéknél egyre élesebbé váló egyetlen vonal jelentkezik a spektrumban (14. ábra).

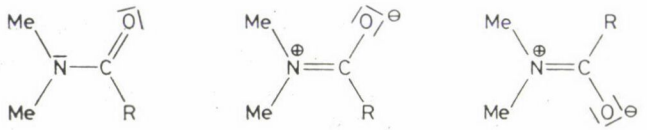
A jelenség magyarázata a CN-kötés körüli forgás gátoltsága, amely az amidokra jellemző mezoméria következtében megnőtt kötésrend következménye. Emiatt ui. két (példánkban identikus) rotamer (**54**, **55**) van, amelyek-



14. ábra. (I) Vázlatos ábra a rezonanciajel alakjának változásáról két különböző, kicserélődésben levő, azonos koncentrációban előforduló és azonos szélességű jelet adó magfajtára, a kicserélődési folyamat sebességének függvényében [**35**].
(II) Az *N,N*-dimetil-nitrózamin (Me_2N-NO) 40 MHz-en vizsgált spektrumának változása a hőmérséklet függvényében, LOONEY, PHILLIPS és REILLY nyomán [**36**], az I ábrán vázolt átalakulás kísérleti megvalósításának szemléltetésére

ben a metilcsoportok nem ekvivalensek (az egyik *cisz-*, a másik *transz*-helyzetű a karboniloxigénnel).

Magasabb hőmérsékleten a CN-kötés körüli forgás szabaddá válik, s ekkor a két metilcsoport kémiai környezete „átlagolódik" (a rotamerek élettartama annyira csökken, hogy a spektrométer csak az átlagállapotot érzékeli),



53 **54** **55**

s jeleik egybeolvadnak. Ezt a folyamatot mutatja a 14. ábra, mégpedig egyrészt a forgás (kicserélődés) sebességének függvényében ábrázolva az elméletileg számított spektrumokat, másrészt a hőmérséklet függvényében változó kísérleti spektrumokat bemutatva, a történetileg legelső modellvegyületre, a dimetilnitrozaminra (Me_2N-NO). Ennél, teljesen analóg módon az amidokkal, a mezomeria az NN-kötés körüli forgás gátoltságát eredményezi [35, 36].

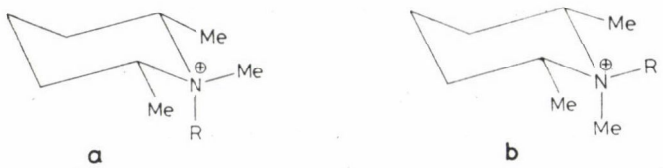
A vonalak egybeolvadási hőmérsékletéből az Arrhenius- és Eyring-egyenletekkel kiszámítható a belső mozgás termodinamikai paramétereinek (aktiválási energia, azaz a mozgás potenciálgátja, aktiválási szabadentalpia stb.) közelítő értéke [18g].

3.2. *Inverzió*

Az inverziónak két típusa is gyakran előfordul. A nem-planáris, gyűrűs vegyületek inverziójának legismertebb esete a ciklohexán két szék-konformációjának egymásbaalakulása, amelynek során a hat—hat ekvivalens axiális és ekvatoriális hidrogén helyet cserél. Az inverzió szobahőmérsékleten gyors, s ennek hatására a spektrum egyetlen vonal az axiális és ekvatoriális hidrogének átlag-eltolódásának megfelelő δ-értéknél. Ha a hőmérséklet kb. -70 °C-ig csökken, az inverzió befagy, és a diaxiális csatolásoknak megfelelően szélesebb, axiális hidrogénektől származó jel elválik az ekvatoriális hidrogének élesebb jelétől. (A két jel relatív eltolódásából állapították meg először a $\delta H_a < \delta H_e$ tapasztalati szabályt.)

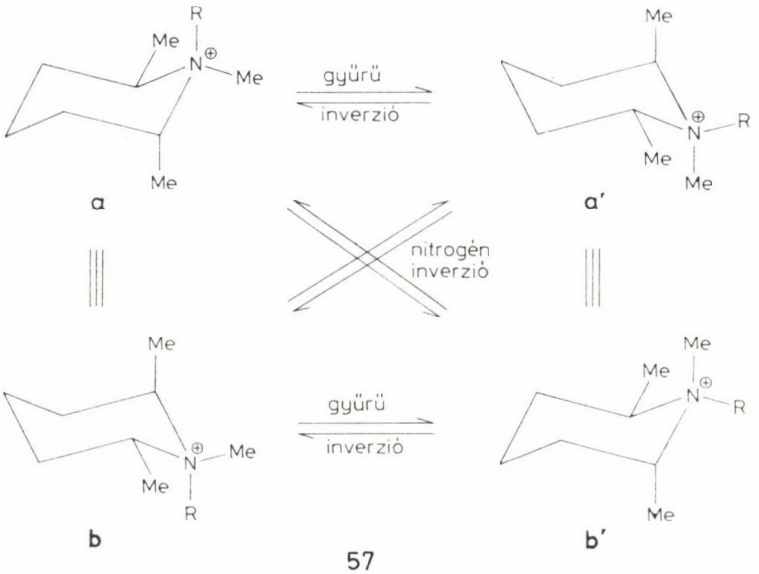
A nem-planáris vegyértékorientációjú atomok inverziójának példájaként, a nitrogénvegyületek közül az aziridineket említem. A szobahőmérsékleten gyors nitrogéninverzió eredményeként a négy metilén-hidrogén ekvivalens; egyetlen éles vonalat ad. (Az NH-protonnal nincs spin-spin kölcsönhatás okozta felhasadás, mivel a savanyú protonokra jellemző gyors intermolekuláris, vagy az oldószerrel végbemenő cserefolyamatok következtében az NH-proton spinállapota átlagolódik: ez tehát egy újabb molekuláris mozgásfajta, amely spinállapotok átlagolódásához vezet.) Alacsonyabb hőmérsékleten és a cserefolyamatokat lelassító oldószerekben megszűnik a metilénprotonok ekvivalenciája, s az öt hidrogén ún. $AA'BB'X$ típusú spinrendszert képez, illetve ennek megfelelő multiplett jeleket ad [18h].

E három fajta belső mozgás (nitrogén- és gyűrűinverzió, NH-csere) egyidejűleg lehetséges a *Z*- és *E*-1,2,6-trimetil-piperidinnél. Mivel a nitrogéninverzió és a protoncsere egyképpen a nitrogénatom körüli konfiguráció változásához vezet, a spektrum szerkezete szempontjából a két mozgás együtt vehető figyelembe. A sók spektruma szobahőmérsékleten jellegzetesen eltér [37, 38]. A *C*- és *N*-metiljelek ui. a *Z*-izomer spektrumában megkettőződnek, az *E*-vegyületnél viszont nem. A *Z*-forma geometriai izomerjei (**56a** és **56b**, R = H) természetesen nem 1 : 1 arányban fordulnak elő.



56

Az ekvatoriális *N*-metil-csoportot tartalmazó stabilisabb **56a** izomer deuterokloroformban kb. kétszeres mennyiségben fordul elő. A *C*-metiljel (dublett) ezért két 2 : 1 intenzitásarányú dublettre válik szét. Az *N*-metiljel két, ugyancsak 2 : 1 arányú dublett, mivel a metilprotonok csatolódnak az NH-csoporttal. Nehézvizes oldatban a gyors protoncsere következtében a dublettek szinguletté olvadnak egybe. Ebből az is következik, hogy **56a** konformative homogén rendszert képvisel: gyűrűinverzió gyakorlatilag nem megy végbe, mivel a két *axiális* C-metilcsoportot tartalmazó konformer nem vesz részt számottevő arányban a konformációs egyensúlyban.

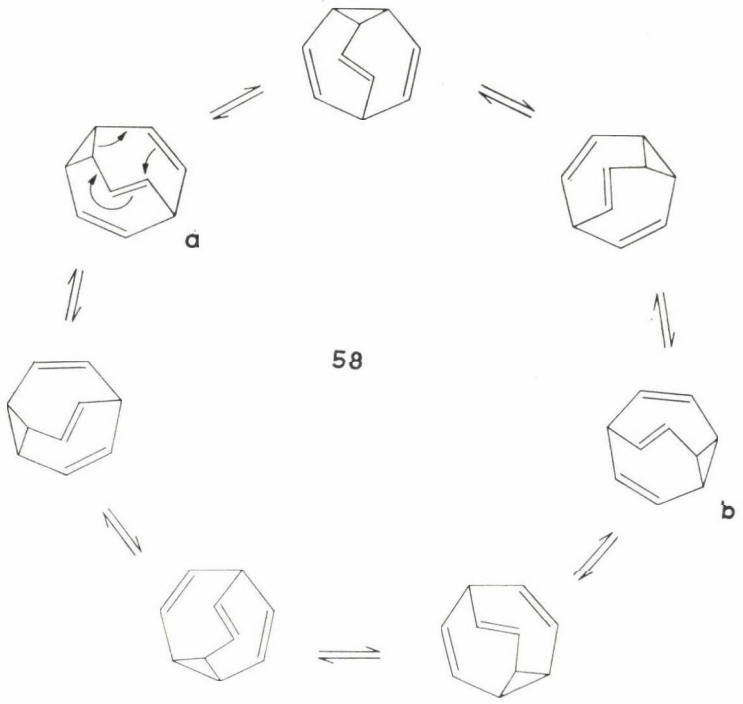


57

Az *E*-izomer gyűrűinverzei (**57a, b**) azonos gyakorisággal fordulnak elő, s mivel a protoncsere, illetve a nitrogéninverzió szerinti izomerjeik páronként azonosak, gyors protoncsere esetén (nehézvizes oldatban) az *N*-metiljel szinguletet, lassú cserénél (deuterokloroformban) két különböző intenzitású vonal, a *C*-metiljel pedig nehézvízben egyetlen dublett (az 1 : 1 felhasadást természetesen a geminális 2,6-helyzetű hidrogének okozzák), deuterokloroformban pedig két különböző intenzitású dubletté szeparálódik (az egy, illetve két ekvatoriális metilcsoportot tartalmazó **a** ≡ **b**, illetve **a'** ≡ **b'** izomereknek megfelelően).

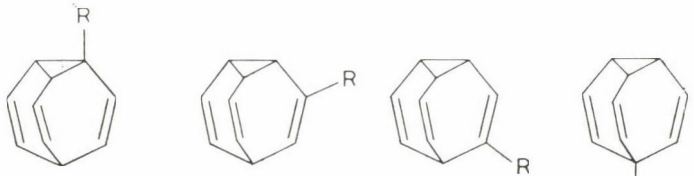
3.3. *Vegyértékizomerizáció: a bulvalén*

A vegyértékizomerizáció főként gyűrűs, telítetlen, konjugált vegyületeknél fordul elő, s egyik legérdekesebb esetét a bulvalén nevű molekulán észlelték [39]. Ennek — a szénatomokat gondolatban megjelölve — 1 209 600 (10!/3) izomerje lehetséges. Ezek 100 °C hőmérsékleten gyors, reverzibilis egymásbaalakulását az ^{1}H NMR-spektrum igazolja, amely egyetlen 4,2 ppm-nél levő vonal.



58

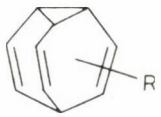
A vegyértékizomerizáció két kettős- és egy egyszeres kötés „átbillenésével" mehet végbe (az **58** képletábrán pl. az „a" jelzésű „izomer" a feltüntetett három kötés átbillenésével az ekvivalens „b" formába megy át). A bulvalén oldatát —25 °C-ig lehűtve két, 2 : 3 intenzitású jelre válik szét a 100 °C-on éles vonal: azaz a vegyértékizomerizáció annyira lelassul, hogy a telített és telítetlen csoportok hidrogénjei megkülönböztethetőkké válnak.



59 60 61 62

A monoszubsztituált származékok, pl. a bróm-bulvalén spektruma magasabb hőmérsékleten ugyancsak egyetlen éles vonal, ami az elvileg lehetséges négy szubsztitúciós mód (**59—62**) és az összes ezekben eltérő kémiai környezetű proton átlagolódását jelenti [40].

Szemléletesen úgy képzelhető el a dolog, hogy a σ- és π-elektronok egyenletesen oszlanak el a gömb alakú molekula felületén, s a szubsztituált származékokban a szubsztituens elektronfelhője, mint egy kisebb sugarú gömb „belemerül" a bulvalénéba, s miközben a két gömb — kör keresztmetszetű — áthatása változatlan, a kis gömb szabadon „gurul" a nagyobb, pontosabban a nagyobbnál valamivel (tudniillik a gömbök áthatási körkeresztmetszetével levágott gömbszelet magasságával) kisebb sugarú gömb felületén. Nem jelölhető meg tehát egy szénatom, amelyhez a szubsztituens kapcsolódik, és az **59—62** képletek helyett csak a **63** „szerkezettel" jellemezhetjük a rendszert.



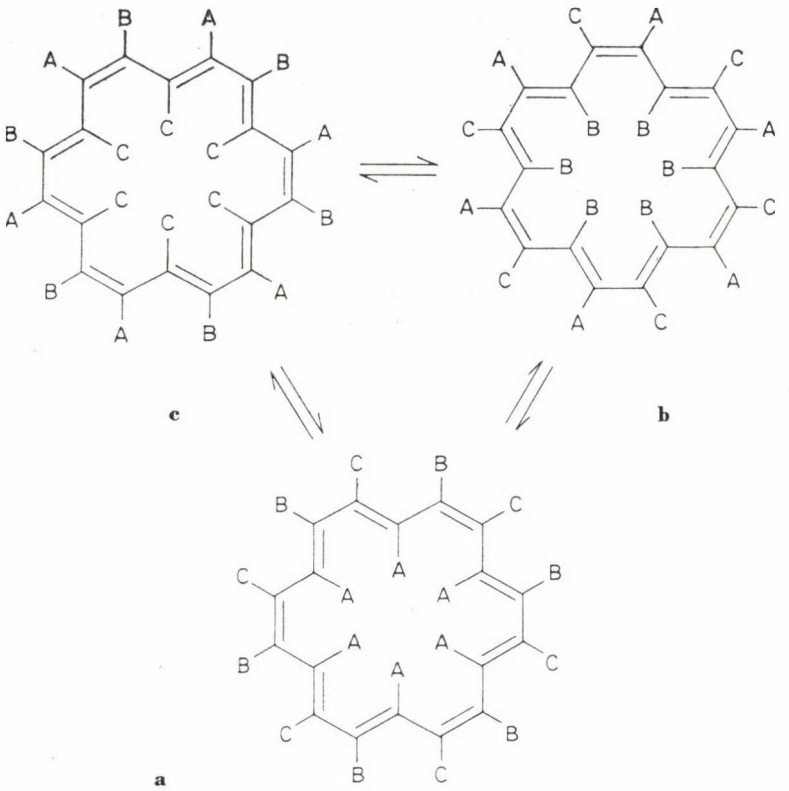
63

A bróm-bulvalén spektrumát —45 °C-on felvéve elkülönül az alifás- és olefinhidrogének jele, s az intenzitásarány 7 : 11. Ez azt jelenti, hogy a bróm helyzete még ezen a hőmérsékleten sem rögzített: ha telített szénhez kapcsolódnék, 3 : 6, ha telítetlenhez kötődnék, 4 : 5 volna a telített és telítetlen hidrogének aránya, s a mért 7 : 11 viszony éppen ezeknek az átlaga!

3.4. *Annulének*

Különleges tulajdonságaik vannak a makrociklusos, folyamatosan konjugált polién eknek — az annuléneknek — mind spektroszkópiai paramétereiket, mind molekuláris mozgásaikat, mind pedig térszerkezetüket illetően.

Jellegzetesen különböznek a $(4n + 2)$ π-elektront tartalmazó aromás, és a $4n\pi$-elektronos anti-aromás annulének [18i]. Előbbieknél — teljesen hasonlóan, mint a benzolszármazékoknál — a delokalizált π-elektronrendszer olyan lokális mágneses teret indukál, amely a gyűrűn kívül, a gyűrű síkjában elhelyezkedő hidrogének kémiai eltolódását növeli, a gyűrűn belül, a gyűrű síkjában, valamint a sík „fölött", illetve „alatt" (a gyűrűtől távolodva rohamosan csökkenő mértékben) csökkenti. Lényeges különbség azonban, hogy 1) a benzolszármazékokhoz képest az annuléneknél több π-elektron-indukálta mágneses térről van szó, tehát a kémiai eltolódást befolyásoló hatás várhatóan jóval nagyobb, és hogy 2) elég nagy tagszám esetén a gyűrű síkjában, a gyűrűn belül is lehetnek hidrogének, s így a kémiai eltolódást csökkentő hatás nemcsak anizotróp szomszédcsoport-, vagy oldószereffektusként (amelyek a

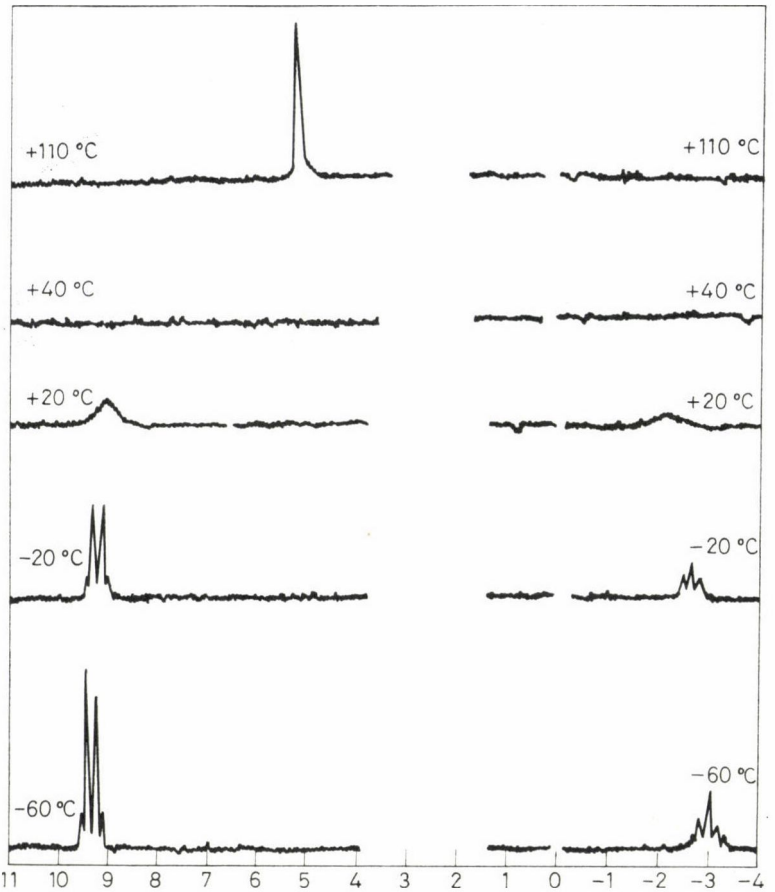


64

nagyobb távolság miatt már csak kisebb kémiai eltolódásváltozást eredményezhetnek), hanem közvetlenül, a belső annulénhidrogéneken is megfigyelhető.

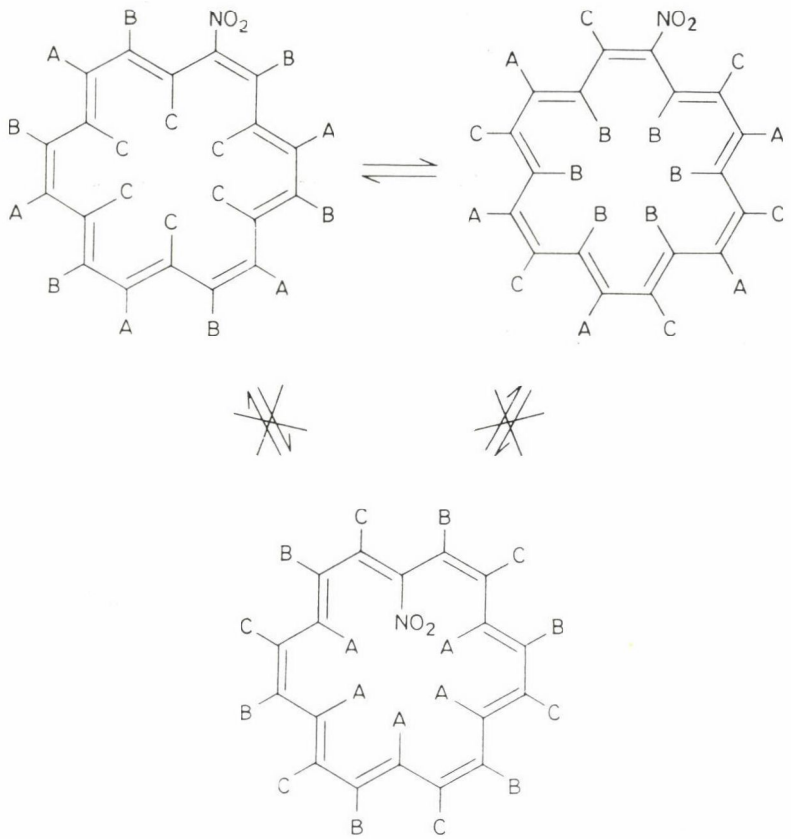
A fentiekben vázoltaknak mindenben megfelelő spektrumot ad pl. a $C_{18}H_{18}$, tehát aromás annulén (**64**), amelynek spektrumában (15. ábra) szobahőmérsékleten 2 : 1 intenzitásaránnyal jelentkezik +8,9 ppm-nél a külső, és −1,8 ppm-nél a belső protonok jele [41]. Magasabb hőmérsékleten (100 °C felett) a két jel egyetlen éles vonallá olvad egybe, amely a súlyozott átlageltolódásnál (5,3 ppm körül) jelentkezik. Ez a **64a, b** és **c** vegyértékizomerek gyors egymásba alakulásával értelmezhető, amikor az annulén-hidrogének „A", „B" és „C" betűkkel jelzett hatos csoportjai váltakozva a gyűrű belsejébe kerülnek. Ez a kettős- és egyes kötések gyűrű menti gyors oszcillációjával (vegyértékizomerizáció), a *transz*- C—CH=CH—C egységek két egyes kötés körüli átfordulásával (lánc-lánc rész-rotáció), s a magasabb hőmérsékleten feltehetően nem planáris gyűrű inverziójával, tehát háromfajta belső mozgás kombinációjaként mehet végbe.

Azt, hogy egy ilyenfajta belső mozgás csakugyan végbemegy, a $C_{18}H_{18}$ annulén mono-nitro-szubsztituált származékának (**65**)vizsgálatával igazolták [42].



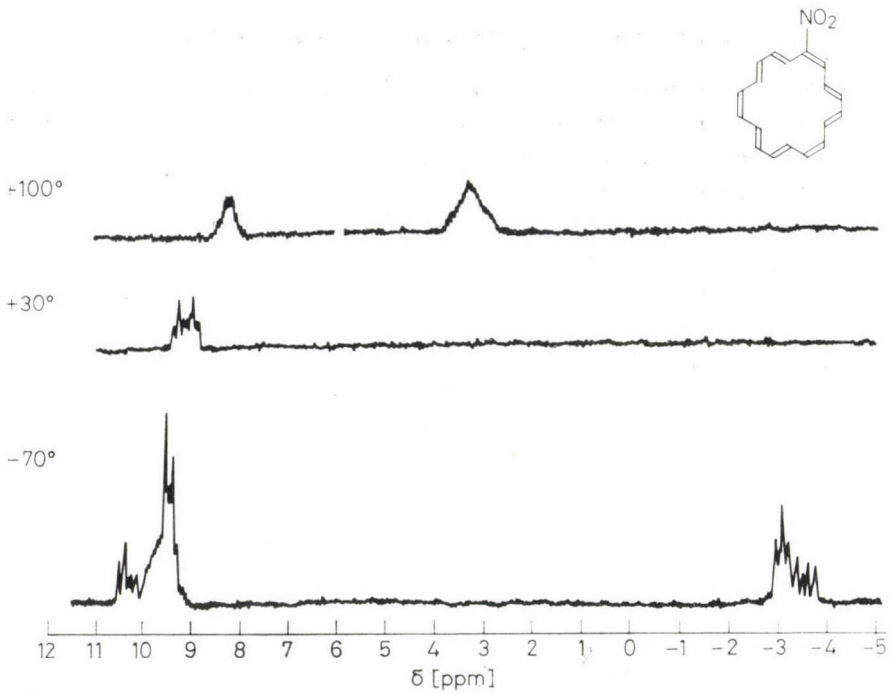
15. ábra. A **64** C_{18}-annulén ^1H NMR-spektrumának hőmérsékletfüggése

A nitrocsoport nagy térigénye miatt az a vegyértékizomer, amelyben a nitrocsoport, s vele az öt „A" jelzésű, analóg helyzetű hidrogén a gyűrű belsejében foglalna helyet, nem lehetséges. Ezért csak a „B" és „C" helyzetű hat-hat hidrogén helycseréje mehet végbe magasabb hőmérséleten. Az ^1H NMR-spektrum hőmérsékletfüggése e várakozásnak megfelelő (16. ábra). Szobahőmérsékleten 10 ppm körül van a 11 külső proton, és −3 ppm körül a hat belső proton kb. fele-intenzitású jele. 100 °C-on a nagy eltolódású jel kisebb intenzitással megmarad (a belső mozgás során változatlanul „külső" helyzetű „A" protonoknak megfelelően), míg a negatív eltolódású jel eltűnik és a szobahőmérsékleten jelentkező jelek átlagértékénél (kb. 4 ppm-nél) az „A" hidrogénekéhez képest kb. kétszeres intenzitású jel lép föl, amely a gyorsan cserélődő „B" és „C" protonoktól származik.



65

Az antiaromás annulének szobahőmérsékleten szingulett spektruma, lehűtve a vizsgálati oldatot, két vonalra válik szét és az intezívebb, tehát külső hidrogénektől származó jel van kisebb (!) eltolódásnál. A $C_{24}H_{24}$ annulén pl. szobahőmérsékleten 6,84 ppm-nél ad jelet hasonló kémiai eltolódásnál, mint az egyszerű olefinek. Ugyanakkor —80 °C körül 4,7 ppm-nél jelentkezik a külső és 12,0 ppm körül a belső protonok jele [43]. Ez azt jelenti, hogy az antiaromás annulének szobahőmérsékleten nem planárisak, és a külső és belső protonok cseréjét eredményező bonyolult belső mozgás szabadon végbemegy; potenciálgátja tehát kisebb az aromás analógokénál. Alacsony hőmérsékleten befagy a belső mozgás és a merev, planáris rendszerben a delokalizált elektronok indukálta lokális tér ellentétes értelemben változtatja meg (csökkenti, illetve növeli) a külső és belső protonok kémiai eltolódását az aromás analógokhoz képest. Ennek az elmélet szerint is így kell lennie [44], sőt az antiaromás rendszerek ellentétes hatású anizotrópiája egyike volt a kvantummechanikai elmélet azon sikereinek, amikor a kísérleti igazolást megelőzte az elmélet, megjósolva a csak később elvégzett mérések eredményét.



16. ábra. A **65** nitro-C_{18}-annulén ^1H NMR-spektrumának hőmérsékletfüggése

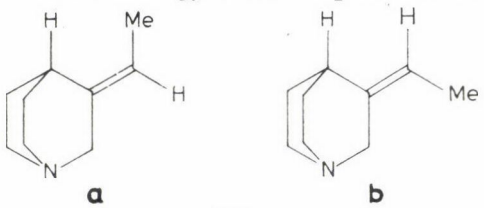
4. Szénrezonancia-spektroszkópia

Az NMR-rutinmódszerek legfiatalabbika új távlatokat nyitott a sztereokémiai kutatások területén is. A protonrezonancia két alapinformáció-típusának: a kémiai eltolódásoknak és a csatolási állandóknak a relatív jelentősége az előbbiek javára változik. Egyrészt a nagyságrenddel nagyobb eltolódástartomány (a szénjelek mintegy 200 ppm-et fednek le, szemben a protonspektrumok kb. 16 ppm-es szokvány-intervallumával) azonos felbontóképesség mellett jóval kisebb változások észlelését is megengedi, másrészt a rutinmérésnél — az ún. széles sávú protonlecsatolási technika alkalmazása miatt — a jobb jel-per-zaj viszonynak áldozatul esnek a csatolási állandók: a ^{13}C NMR-spektrumokban minden szén-jel egy-egy vonal: ezek multiplicitását és a csatolási állandók nagyságát csak külön — sokszor nagyon időigényes — mérésekkel lehet megkapni. Háttérbe szorul az ^1H NMR-spektrumokból kapható harmadik, kiegészítő információfajta, tudniillik a protonok számával arányos jelintenzitás is, a nukleáris Overhauser-effektus (NOE) és az ún. telítés következtében. E jelenségek miatt — amelyekre a következőkben még visszatérünk — a ^{13}C NMR-jelek intenzitása nem arányos az őket létrehozó szénatomok számával. Ugyanakkor viszont e jelenségek új információforrások: a NOE és a telítést megszabó spin-rács relaxációs idő mérése kitűnően kamatoztatható sztereokémiai problémák megoldásában is.

4.1. *A NOE felhasználása geometriai izomerek megkülönböztetésére*

Mellőzve a kérdés itt számunkra érdektelen elméleti vonatkozásait, a nukleáris Overhauser-effektusnak (NOE) az a lényege, hogy az NMR-kísérletben vizsgált atomok által abszorbeált energia mennyisége, s ezzel a spektrumjel intenzitása megnő*, ha a hozzá kovalensen kapcsolódó, vagy térben közeli (azonos vagy másfajta) atomokat egyidejűleg gerjesztett mágneses állapotba visszük [18j]. Ez a magyarázata a már említett széles sávú protonlecsatolási technika [18k] alkalmazásának. Ezzel ugyanis egyidejűleg gerjesztjük a vizsgált molekula összes protonjait, s ennek eredményeképpen nő a szénjelek intenzitása. A NOE azáltal is növeli a jel-per-zaj viszonyt, hogy hatására a csatolások okozta felhasadások megszűnnek; a multiplettek vonalai egybeesnek. A jelintenzitás növelése a szénrezonanciában központi kérdés [18l], mivel a rezonanciába vihető ^{13}C izotóp természetes előfordulása kicsi (kb. 1%), s ezért az ^{1}H NMR-spektroszkópiában megszokottnál két, sőt (további, ugyancsak intenzitáscsökkenést eredményező tényezők miatt) három-négy nagyságrenddel nagyobb koncentrációk szükségesek hasonló minőségű felvételekhez. Mivel ez oldékonysági okokból, vagy egyszerűen elegendő anyagmennyiség hiányában, többnyire elérhetetlen, más módon kell a jelintenzitás növeléséről gondoskodni. A széles sávú protonlecsatolási technika tehát javítja a ^{13}C NMR-mérés érzékenységét, a jel-per-zaj viszonyt, de a gerjesztett protonokkal egyrészt nincs spin-spin csatolás (ezzel megszűnik a csatolási állandók, tudniillik a vonaltávolságok mérésének lehetősége), másrészt, mivel a NOE-hoz nemcsak a szénatomhoz közvetlenül kapcsolódó (egy, két vagy három), hanem a térben közel levő más hidrogének is hozzájárulnak**, nincs arányosság a szénatomok száma, s jeleik intenzitása között.

Túlmenően azonban a NOE ezen általános, a ^{13}C NMR-spektrumok minőségét javító alkalmazásán, mint mondottuk, közvetlenül a szerkezetkutatásban is hasznosítható. Erre egy ^{1}H NMR-példát mutatunk be [45].

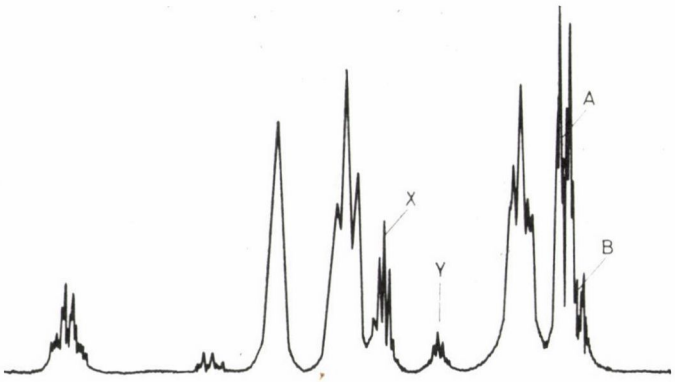


66

A **66a** és **b** izomerek egymás mellett keletkeznek, amit spektrumaikban az analóg jelek azonos intenzitásarányú megkettőződése bizonyít. Az izomerek átfedő és eleve is bonyolult spektruma (17. ábra) nem teszi lehetővé a fő- és melléktermék párosítását az **a** és **b** szerkezetekhez.

* A NOE azáltal is növeli a jel-per-zaj viszonyt, hogy hatására a csatolások okozta felhasadások megszűnnek, s a multiplettek vonalai egybeesnek.

** A távolság hatodik hatványával arányosan csökkenő mértékben [18m]!



17. ábra. A **66 a** és **b** izomerek keverékének spektruma [373]

A főtermék „A"-val jelzett multiplettjét adó metilprotonokat gerjesztve, az „X" hídfőproton jelén tekintélyes (kb. 30%) intenzitásnövekedés figyelhető meg. A melléktermék „B" metiljelét telítve az „Y" jelintenzitás nem változik.

Mivel pedig a metilcsoport az **a** izomerben van közelebb a hídfőprotonhoz, ebben kell nagyobb NOE jelentkezzék, vagyis a kísérlet egyértelműen bizonyítja, hogy a főtermék a **66a** izomer, míg a „B" és „Y" jeleket adó melléktermék **66b** szerkezetű.

4.2. *A spin-rács relaxációs idő mérése és felhasználása belső mozgások bizonyítására*

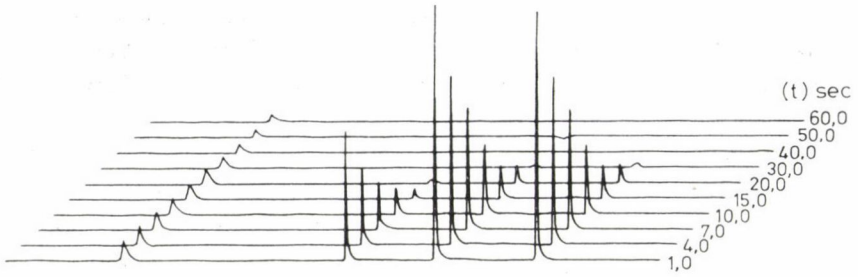
A mágneses magrezonancia kísérletekben mindig két ellentétes folyamat játszódik le. Az atomok mágneses térben felhasadó kvantált energianívói között átmeneteket hozunk létre: egy gerjesztő elektromágneses térből az atomok energiát nyelnek el, miközben a kisebb energiájú mágneses alapállapotból a nagyobb energiájúra gerjesztődnek. Az NMR-spektrumokon észlelt jelek ezek az abszorpciós maximumok. Az atommagok a gerjesztő tér létrehozása előtt, a Boltzmann-törvény értelmében, úgy oszlanak meg az alap- és gerjesztett állapotok között, hogy előbbiben több, utóbbiban kevesebb mag tartózkodik. Energiaelnyelés csak addig lehetséges, amíg ez a betöltöttségkülönbség a nívók között kiegyenlítődik. A betöltöttségdifferencia a kis energiakülönbség miatt kicsi, s ezért a gerjesztő tér megjelenése után igen rövid idővel kiegyenlítődnék, s ezzel megszűnne a rezonanciaabszorpció lehetősége; a rezonanciajelek intenzitása gyorsan zérusra csökkenne, ha ellentétes folyamatok nem gondoskodnának az eredeti betöltöttségkülönbség visszaállásáról. Ezek az ellentétes folyamatok a relaxációk. A spin-rács relaxáció során a gerjesztett atommag (spin) energiát ad át környezetének (a rácsnak), miközben alapállapotba kerül vissza. A folyamat sebességét a spin-rács relaxációs idő

(T_1) szabja meg, amely jellemzi a Boltzmann-megoszlás visszaállásának sebességét, illetve a gerjesztett spin-állapot átlagélettartamát. Minél nagyobb T_1, annál lassúbb a relaxáció, annál hamarabb következik be a nívók betöltöttségének kiegyenlítődése, s a rezonanciajel eltűnése. Ez utóbbi jelenséget telítésnek nevezzük. T_1 egyszerűen mérhető ha 1—10 s nagyságrendű. Ekkor a polarizáló elektromágneses tér létrehozásakor a rezonanciajel először nem jelentkezik, mivel — statisztikus okokból — az alap és a gerjesztett állapotú magok száma azonos: a rendszer telítésben van. Ezután a relaxációs folyamatok több magot visznek gerjesztett állapotból alapállapotba, mint amennyi energiaabszorpcióval gerjesztődik, s T_1 nagyságától függően, gyorsabban vagy lassabban nő a rezonanciajel intenzitása a stacioner állapotnak megfelelő maximumig, amikor időegység alatt ugyanannyi mag gerjesztődik abszorpció révén, mint ahány alapállapotúvá relaxálódik. A telítés problémája az ^1H NMR-spektroszkópiában ritkán jelentkezik, mert a hidrogénjeleket jellemző T_1 értékek kicsik. A szénatomoknál viszont hosszabbak a relaxációs idők, s az egyes szénatomokra jellemző értékek természetesen az illető szénatom kémiai környezetétől is függenek. Ezért a szénjelek változó mértékben, de többnyire részlegesen telített állapotban vannak: mérhető intenzitásuk kisebb, mint a hőmérsékleti egyensúlynak megfelelő maximális érték. Ez a másik oka — a NOE mellett — annak, hogy a ^{13}C NMR-jelek és az őket létrehozó szénatomok száma között nincs arányosság.

Fentiekből megérthető a NOE jelenség mélyebb oka is: egyrészt a szénatomhoz kapcsolódó, illetve térben hozzá közeli hidrogének gerjesztése gyorsítja a szénatomok relaxációs folyamatát, másrészt nagyobb egyensúlyi betöltöttségkülönbséget idéz elő, s ez ismét csak jelintenzitás-növekedéshez vezet.

A modern Fourier-transzformációs műszerek T_1 gyors és pontos mérését teszik lehetővé. Ezeknél a gerjesztő tér csak egy-egy rövid időre hat a vizsgálati oldatra (rövid ideig tartó rádiófrekvenciás impulzusokkal gerjesztik a szénmagokat), s az impulzusok változtatható időközzel követik egymást. Az impulzusok szünetében nincs gerjesztés, s a relaxációs folyamatok gyorsan visszaállítják a hőmérsékleti egyensúlyt. Ezáltal sokkal nagyobb energiamennyiségek abszorpciója lehetséges telítés nélkül. Ha a gerjesztő impulzusok követési távolságát csökkentjük, fokozatosan növekvő részleges telítés következik be, míg elérjük a teljes telítettség állapotát, amikor a jel fokozatos gyengülés után eltűnik a spektrumból. Kissé leegyszerűsítve a dolgot azt mondhatjuk, hogy az impulzusok követési ideje mérhető és abból az időből, ami a telítéshez (a jel eltűnéséhez) tartozik kiszámítható T_1. Egy ilyen méréssorozattal (18. ábra) T_1 tehát egy ^{13}C NMR-spektrum valamennyi jelére megmérhető.

A T_1 mérésének sztereokémiai alkalmazása arra alapul, hogy bizonyos belső mozgások növelik T_1 értékét. A spin-rács relaxációk közvetítői ui. olyan lokális mágneses terek, amelyeket szomszédos molekulák, vagy a vizsgált atommag közelében, ugyanazon molekulában levő funkciós csoportok indu-

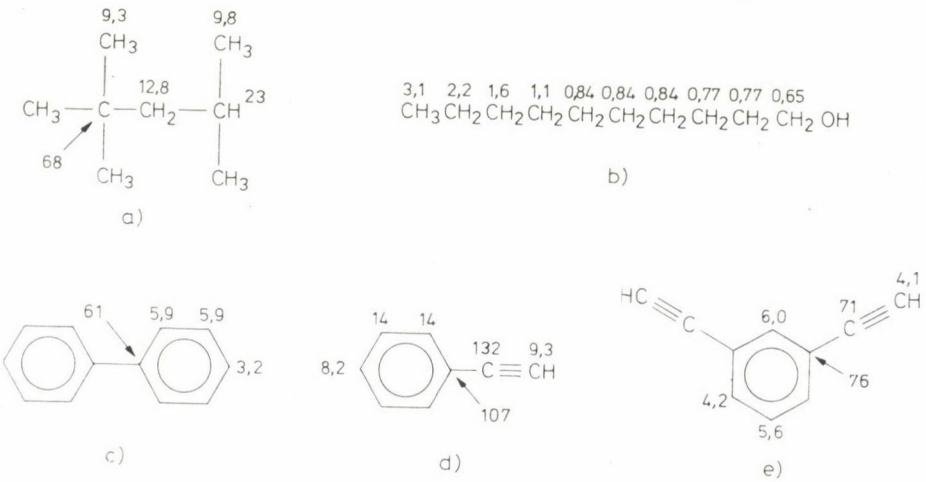


18. ábra. A T_1 spin-rács relaxációs idők mérése a nitrobenzol ^{13}C NMR-vizsgálatával

kálnak. Ha gyors molekuláris mozgások mennek végbe, a lokális terek átlagolódnak, s nem képesek előidézni a spin-rács relaxációkat. Ilyenkor T_1 értéke nő.

T_1 a szénatomokra a rendűséggel nő (a primer, szekunder, tercier és kvaterner szenek relaxációját ui. csökkenő számú hidrogén gyorsítja a NOE révén). Nincs azonban egyenes arány a rendűség és T_1 nagysága között: a primer és kvaterner szenek T_1 értéke nagyobb az arányosság alapján várhatónál. Utóbbiaknál a téren át ható NOE-ok elmaradása indokolja ezt, a primer szeneknél pedig a metilcsoport mindig szabad forgása, ami a relaxációkat közvetítő tereket átlagolva növeli a T_1 értékeket. (V.ö. az *izo*-oktán 19a. ábrán feltüntetett T_1 értékeivel [46].)

A T_1-mérések egyik érdekes alkalmazási területe a szegmens-mozgások mérése. A lényeget a *n*-dekanol szénatomjaira megmért T_1 értékek mutatják. A metiléncsoportok a C—C kötések körül foroghatnak és minél szabadabb, gyorsabb ez a mozgás, annál inkább nő T_1 értéke. Az a kísérleti tény, hogy T_1 az egyébként igen hasonló metilénszenekre — a hidroxilcsoport felől a lánc



19. ábra. Az *i*-oktán (a), *n*-dekanol (b), bifenil (c), fenil-acetilén (d) és 1,3-dietinil-benzol (e) molekulák szénatomjaira mért relaxációs idők

másik vége felé haladva — egyre nő (19b. ábra), azt tükrözi, hogy a hidroxilcsoportok asszociációja miatt az egyik végén rögzített molekula szegmensmozgásai annál szabadabbak, minél inkább távolodunk a rögzítési helytől (tudniillik a hidroxilcsoporttól).

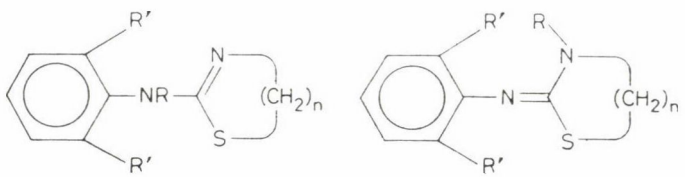
Hasonlóképpen a T_1 értékéből következtethetünk egyes molekulák legvalószínűbb forgástengelyére. A bifenil (19c. ábra) nyilván a molekulatengely körül forog a legnagyobb valószínűséggel, s ezért a 2,6-, illetve 3,5-helyzetű szenekre mért T_1 jóval nagyobb, mint a C-4-atomra jellemző. A C-4-atom ugyanis a forgástengelyben van, s ezért a forgás nem átlagolja a relaxációt gyorsító lokális tereket. Ugyanez látható a fenil-acetilén (19d. ábra) esetén: az azonos típusú és rendű szenek közül a tengelyben fekvő C-4-atom relaxációs ideje sokkal rövidebb, mint a C-2,6- és C-3,5-atomoké. Végül az 1,3-dietinil-benzol (19e. ábra) 2-es és 5-ös szénatomjaira a C-4,6-atomokra mérthez képest nagyobb T_1 értékek azt jelzik, hogy nem egy (tudniillik a C-2- és C-5-atomokon átfektetett), hanem két (a C-1,4-, illetve C-3,6-szeneken átmenő) fő forgástengelye van a molekulának.

A molekuláris forgások, illetve szegmens mozgások és T_1 fent vázolt kapcsolata — mint az további példák bemutatása nélkül is könnyen belátható — számtalan szerkezetkutatási, köztük sztereokémiai probléma megoldását teszi lehetővé.

4.3. *Tiazinok és tiazolinok tautomeriája és helyzeti izomerjei*

Az elsősorban a ^{13}C NMR-sptroszkópiában jelentős információforrások — az Overhauser-effektus és a spin-rács relaxációs idő — mellett természetesen a protonrezonanciában is használatos paraméterek analógjai, elsősorban a ^{13}C NMR-kémiai eltolódások, s ritkábban a csatolási állandók is szerepet kapnak a szerkezetfelderítésben.

Első példaként tiazin- és tiazolin-vegyületek tautomer szerkezetének, illetve szubsztituált származékaik helyzeti izoméria jának vizsgálatát említem. A szerkezetmeghatározás alapelve az elektroneloszlás hatása a kémiai eltolódásokra.



67

R = H, Me, acil
R' = Me, Cl
n = 2, 3, 4

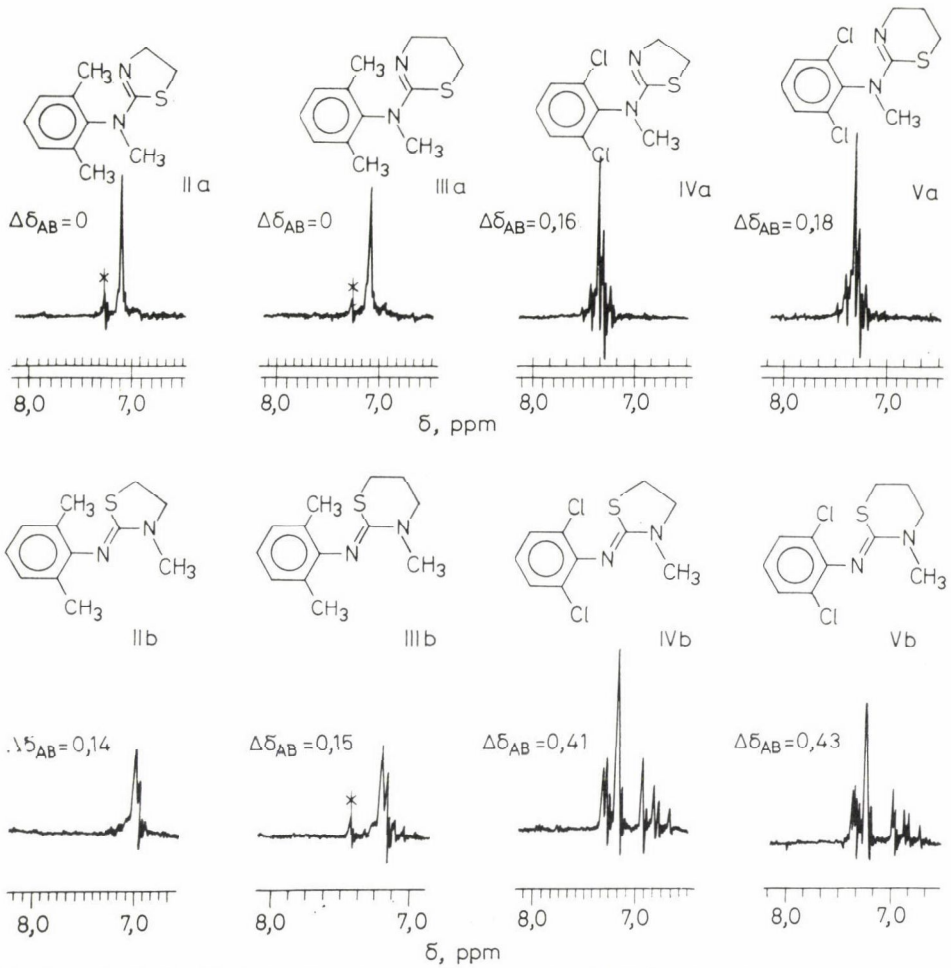
E vegyületek tautomerjeinek (**67a,b**, R=H), illetve helyzeti izomerjeinek (R=Me, acil) megkülönböztetésére alkalmatlannak bizonyult az UV-, IR-, ^{1}H NMR- és tömegspektroszkópia. Bár az izomerek sok modellnél jellegzetesen eltérő spektrumokat adnak, a megkülönböztetésükre használhatónak látszó spektrumparaméterekről sorra kiderült, hogy a vizsgált vegyületekben változó szerkezeti adottságok (pl. az acilcsoportok, a heterogyűrű tagszáma, az aromás gyűrű szubsztituensei) esetenként nagyobb eltéréseket okoznak értékükben, mint az izoméria, s ezért szükséges volt további lehetőségeket keresni a szerkezetazonosításra. Néhány vegyület röntgendiffrakcióval bizonyított szerkezetéről kitűnt, hogy egyes esetekben ezek nem egyeznek meg a korábban különböző módszerekkel valószínűsített izomer-szerkezettel. A költséges és időigényes diffrakciós vizsgálat mellett azonban szükség volt valamilyen megbízható, gyors és olcsóbb spektroszkópiai módszerre is az igen nagy számban előállított analóg vegyületek izomer-szerkezetének felderítéséhez.

Ehhez az első támpontot azok a protonrezonancia vizsgálatok [47 ,48] nyújtották, amelyeket különböző gyűrűtagszámú (n = 2, 3) és az aromás gyűrűben különbözőképp helyettesített (R′ = Me, Cl), az előállításukból következően biztosan *exo*- vagy *endo*-nitrogénen metil-szubsztituált izomer párokkal végeztünk. Kitűnt ugyanis, hogy az aromás protonok AB_2 spektruma jellegzetesen különbözik az **a** és **b** izomereknél (20. ábra), ugyanakkor érzéketlen a heterogyűrű tagszámára (n) és az R′ szubsztituensre is. A dolog nyilvánvaló magyarázata az elektroneloszlás aromásgyűrűbeli változása, a **b** izomerekben fellépő konjugáció hatására. Ez növelve a *para*-helyzetű hidrogén körüli elektronsűrűséget, csökkenti ennek kémiai eltolódását, míg a *meta*- (3,5-) helyzetű hidrogének kémiai eltolódása nem változik. Bonyolult azonban az R-szubsz-

5. táblázat

A **67** *típusú vegyületek* ^{13}*C NMR-eltolódásai* (R′ = Me, Ms: mezil)

Vegyület	δC^{s}_{Ar}	δC^{p}_{Ar}	δC^{m}_{Ar}	δC^{o}_{Ar}	δC-2	δNCH_2	δSCH_2	δCCH_2C
b R = H, n = 2	147,1	123,7	127,8	130,9	164,4	47,3	30,6	—
a R = Me, n = 2	143,2	128,1	128,4	137,3	163,7	61,2	36,0	—
b R = Me, n = 2	149,9	122,6	127,7	129,1	158,9	53,4	26,5	—
a R = Ms, n = 2	136,7	129,8	128,6	139,0	159,1	62,5	34,6	—
b R = Ms, n = 2	148,0	124,0	128,0	127,8	154,4	49,6	27,1	—
b R = H, n = 3	145,6	122,8	127,6	130,9	152,5	41,9	26,9	23,5
a R = Me, n = 3	141,4	127,8	128,2	138,5	150,0	46,0	27,0	20,6
b R = Me, n = 3	147,2	122,1	127,5	129,4	151,0	50,4	27,3	24,6
a R = Ms, n = 3	133,7	129,5	128,4	140,4	147,1	46,1	27,4	19,1
b R = Ms, n = 3	145,0	123,7	127,8	127,8	151,8	45,4	27,0	24,7



20. ábra. A **67** (R=Me, R'=Me, Cl és n=2,3) vegyületek ^{1}H NMR spektrumrészlete az aromás protonok jelével (6,5—8,0 ppm).* Az oldószer könnyűizotóp-szennyezésének jele.

tituens hatása: attól függően, hogy ez alkil- vagy acilcsoport esetleg hidrogén, változhat az aromás protonok relatív eltolódása, mert az elektroneloszlás mellett, az izomerekben különböző anizotróp hatásokat és a változó konformációs viszonyokat is figyelembe kell venni.

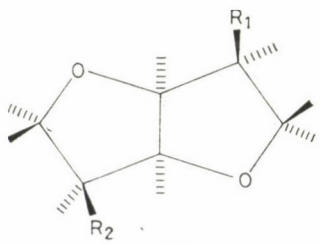
A probléma megoldását a ^{13}C NMR-spektrumok hozták meg [49]. Ezekben ui. az anizotróp hatások elhanyagolhatók és az aromásgyűrű elektroneloszlása közvetlenebbül tükröződik a gyűrűt alkotó szénatomok kémiai eltolódásaiban (5. táblázat). Ezekből az adatokból kitűnt ugyanis, hogy amíg az **a** izomerekben a *para-helyzetű* (4'-s) szénatom eltolódása kb. ugyanakkora, mint a benzol esetében (128,5 ppm), addig a **b** izomereknél ez az eltolódás jóval kisebb: 122—125 ppm. Figyelembe véve az R' szubsztituens hatását, ugyanilyen rendellenesen kis eltolódás jellemző a **b** izomerek *orto*- (2,6-) helyzetű szénatom-

jaira is (az elméletileg számítható, „normál" érték 136—137 ppm körül van, s ilyen adatok jellemzőek az **a** izomerekre, míg a **b** izomereknél jóval kisebb, 128—129 ppm-es eltolódások mérhetők). Ekként nemcsak egy sor, korábban bizonytalan vagy tévesen megállapított acilszármazék izomer szerkezetét sikerült tisztáznunk, de az is kitűnt, hogy a szubsztituálatlan vegyületek — a gyűrűtagszámtól függetlenül — a konjugált **b** tautomer alakban vannak [49]. A korábbi vizsgálatok a tiazolinokra a nem konjugált **a** szerkezetet tételezték fel [50].

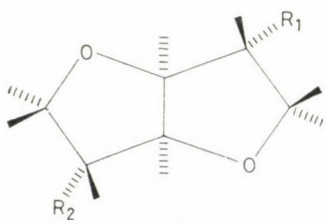
4.4. *Jódszubsztituált dianhidro-hexitek konfigurációja*

A ^{13}C NMR-spektroszkópiában igen fontos — a kémiai eltolódásokat megszabó — alapelv az ún. téreffektus (steric compression shift, [51]). Ez abban áll, hogy a sztérikusan gátolt csoportokat *hordozó* szénatomok kémiai eltolódása a szokásosnál kisebb, és kisebb mértékben ugyan, de csökken a szomszédos szenek eltolódása is. Ez tehát éppoly par excellence sztereokémiai alapelv, mint a protonrezonanciában a csatolási állandókra vonatkozó Karplus-összefüggés.

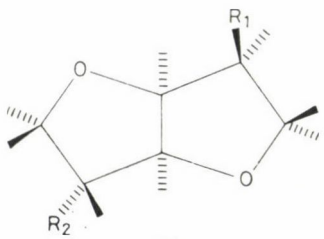
A 2,5-dimezil-1,4; 3,6-dianhidro-hexitek két, egymással kondenzált tetrahidro-furángyűrűs vázához képest a meziloxi-csoportok térállása különbözik a mannit-, szorbit- és idit-származékban. A mannitban (**68a**) *diendo-*, a szorbitban (**69a**) *endo-exo-*, az iditnél (**70a**) *diexo-*állásúak a meziloxi-csoportok. Az irodalom szerint [pl. 52] csak az *endo-*helyzetű meziloxi-csoportok cserélődnek jódra, mégpedig inverzióval, azaz mindig *exo-*állású jódszubsztituált származékok keletkeznek.



68



70



69

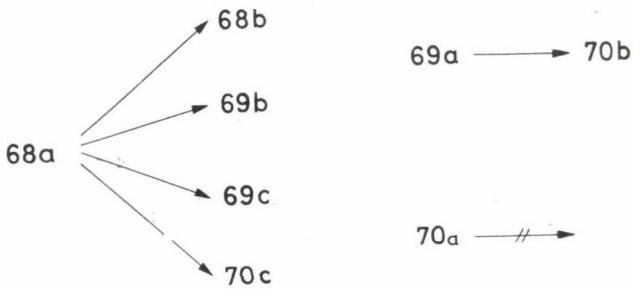
a : $R_1 = R_2 = OMs$

b : $R_1 = OMs$, $R_2 = I$

b* : $R_1 = I$, $R_2 = OMs$

c : $R_1 = R_2 = I$

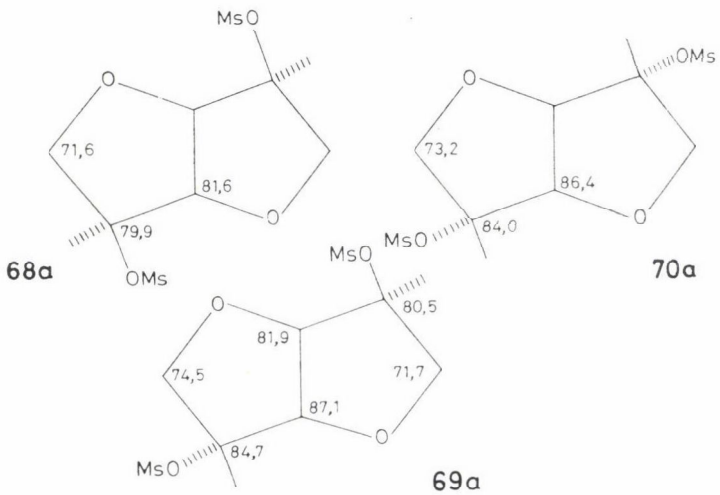
Ezzel összhangban az iditből (két *exo*-meziloxi-csoport) nem állítható elő jódvegyület, a szorbitból pedig csak egy monojód-monomezil-származék keletkezik (az *exo*-meziloxi-csoport pedig változatlanul marad, tehát idit-konfigurációjú származékhoz jutunk). A mannit esetében azonban két-két monojód-monomezil- és dijód-vegyület képződik, ellentétben a várakozással (21. ábra). Ezeknél tehát ki kellett deríteni a jódatomok térállását, a konfigurációt.



21. ábra. A **68a, 69a** és **70a** vegyületek jódszubsztituált származékainak előállítási reakcióit áttekintő vázlat

A konfigurációk megkülönböztetése a téreffektus segítségével lehetséges. Bizonyítékul a három mezilvegyület ^{13}C NMR-adatai [53] szolgálnak (22. ábra).

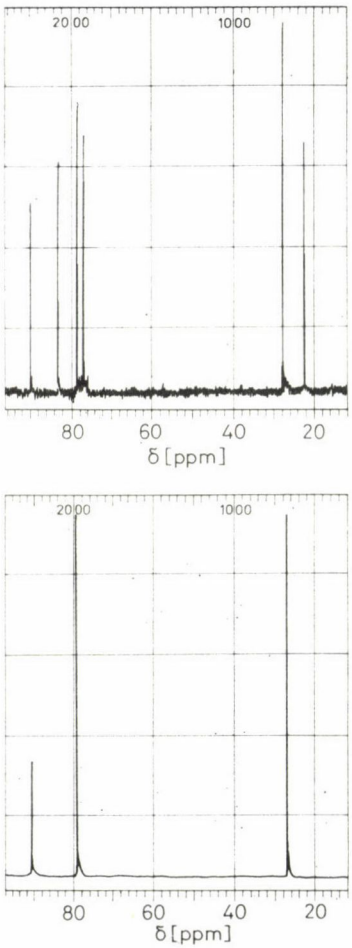
Látható az adatokból, hogy a sztérikusan zsúfolt — mert *diendo* — meziloxi-csoportokat tartalmazó mannit-vegyületre jóval kisebb eltolódások jellemzőek, mint az iditre, ahol az *exo*-állású szubsztituenseknek megfelelően nincs sztérikus gátlás. A **68a** és **70a** vegyületeknél a C-1,6-, C-2,5- és C-3,4-atompárok ekvivalensek, tehát kémiai eltolódásuk is azonos, ezért csak az



22. ábra. A **68a, 69a** és **70a** vegyületek ^{13}C NMR-eltolódásai [ppm]

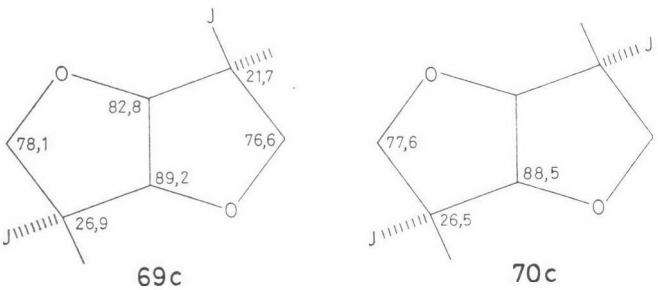
egyik szénatomnál tüntettük fel ezeket. Az aszimmetrikus **69a** szorbit-származéknál a három vonalat két-két jel helyettesíti, s a párok kisebb eltolódású vonalát az *endo*-, a nagyobb δ-értékűeket az *exo*-szubsztituenst hordozó szénatomhoz, illetve szomszédaikhoz rendelve, ezek eltolódása a C-1,2,3-atomoknál (*endo*-szubsztituens) a mannitra, a C-4,5,6-szeneknél (*exo*-helyettesítő) az iditre jellemző adatokhoz igen közel vannak.

Ezek után egyszerű a jódvegyületek konfigurációjának meghatározása [53]. Példaként a dijód-vegyületek spektrumait mutatjuk be (23. ábra). Az eredmény már az ábrából kiolvasható! Az egyik spektrum ugyanis csak három vonalból áll. Ez tehát nyilván a *diexo*-vegyület (**70c**). Mindenképpen C_2 szimmetriájú a molekula és — a bevezetőben elmondottak értelmében — kémiailag a *diexo*-vegyület keletkezése várható (inverzió). A *diendo*-szárma-



23. ábra. A **69c** és **70c** vegyületek ^{13}C NMR-spektruma

zék keletkezése azonban a két spektrumot összehasonlítva is kizárható. A fölső spektrumban ugyanis hat vonal jelentkezik. Ez tehát csak az *exo-endo*-dijódvegyülettől (**69c**) származhat. S mivel az alsó spektrum vonalai a fölső három pár nagyobb eltolódású tagjaival vannak fedésben (gyakorlatilag azonos az eltolódásuk), világos, hogy az alsó spektrumból a téreffektus (*endo*-szubsztituens!) miatt **69c** esetén kisebb eltolódású vonalak hiányoznak. Fentiekből következik a két spektrumból kapott eltolódások 24. ábrán látható hozzárendelése **69c** és **70c** szénatomjaihoz. Hasonló módon egyszerű a monomezil-monojód-származékok hozzárendelése a **68b** és **69b** szerkezetekhez. (Itt a megmaradó meziloxi-csoport *endo*-térállása adott, s kiválasztva a meziloxi-csoportot hordozó szénatom és szomszédai jelét, a három megmaradó jel **68b** esetén kisebb eltolódású a téreffektus miatt, s hasonló, mint **69c** jelpárjainak kisebb δ-értéknél levő tagjai, **69b** esetén pedig a **69c** jelpárjainak nagyobb eltolódásértékeihez közel eső adatokat kapunk.

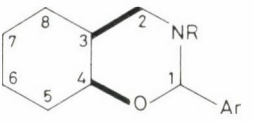


24. ábra. A **69c** és **70c** vegyületek ^{13}C NMR-eltolódásai [ppm]

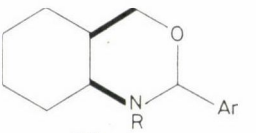
4.5. *Ciklohexángyűrűvel kondenzált 2-aril-perhidro-oxazinok konfigurációja és konformációja*

A 2.2.2. pontban tárgyalt **45—48** vegyületek közeli rokonai a **71—74** oxazinok, amelyeknél a konformáció problémája teljesen analóg, mint **45—48** esetén, de a konfiguráció is megállapítandó. Az előállítás módjából (a sztereoegységes *E*- és *Z*-amino-alkoholok kondenzációja *para*-nitro-benzaldehiddel) következően ugyanis kérdéses a C-1 atom konfigurációja.

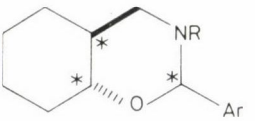
Az ^1H NMR-vizsgálatokból[54]kitűnt, hogy az aril-csoport minden esetben ekvatoriális és a konformatíve homogén *Z*-izomerek közül **71a,b** ugyanúgy, mint az oxazinonoknál, a **46a** és **48a** szerkezetekkel analóg (tehát az oxigénatomot axiális helyzetben hordozó) konformációban fordul elő. Az anellált szénatommmal szomszédos N-metil- és *N*-benzil-csoportot tartalmazó **73a,b** vegyületekre azonban a **48b** típusú (vagyis az NR csoportot ekvatoriális helyzetben tartalmazó) konformációt valószínűsítették a ^1H NMR-adatok. Ennek alátámasztására került sor a ^{13}C NMR-vizsgálatokra [54].



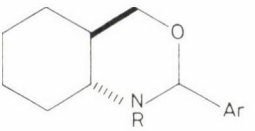
71



73



72

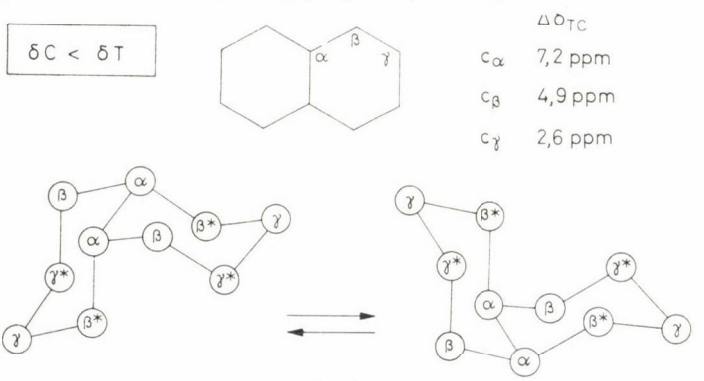


74

R = **a** : – Me
b : – CH_2Ph

Ar =

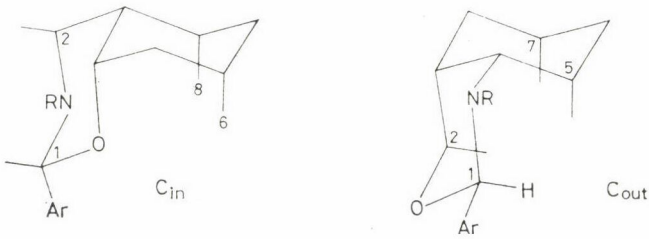
Az alapelv ismét a téreffektus. A *Z*- és *E*-izomerekre emiatt eleve eltérő eltolódások várhatók, amit a *Z*- és *E*-dekalin adatai [55] igazolnak (25. ábra). A *Z*-izomer három vonalának eltolódása jóval kisebb, mint az *E*-izomernél. [A két ekvivalens anellált (α), s az ugyancsak ekvivalens 4—4 szomszédos (β), illetve ezek melletti (γ) szénatom természetesen egybeeső jelet ad: kémiailag ekvivalens]. A legnagyobb eltérés (7,2 ppm) az anellált (α) szeneknél mérhető, de a β- és γ-szénatomoknál is elég nagy (4,9, illetve 2,6 ppm). Ennek oka az, hogy az *endo*-axiális (csillaggal jelölt) hidrogének kölcsönös térgátlása



25. ábra

miatt téreffektus lép fel a hozzájuk kapcsolódó szénatomoknál. A *Z*-dekalin esetén a β- és γ-szenek mért téreffektusa átlagérték, mert az e vegyületeknél identikus két inverz konformációban a gátolt és a nem gátolt (nem csillagos) szénatomok szerepet cserélnek. Ezért a konformatíve homogén **71a,b** és **73a,b** vegyületekre ennél jóval nagyobb vagy kisebb téreffektusok várhatók, aszerint, hogy a C-1 és C-2 atomok a sztérikusan gátolt vagy a nem gátolt helyzetben vannak.

A **73a,b** vegyületekre valószínűsített **48b** típusú (C_{out}) konformációban (26. ábra) a C-1 és C-2 atomok a gátolt helyzetet foglalják el, míg a **46a** szerkezettel analóg C_{in} konformerben nincs szterikus gátlás. Ezzel összhangban a C-1 jel **73a,b** spektrumában mind a **71a,b** helyzeti izomerekhez, mind a



71a, b **73a, b**

26. ábra. A **71a, b** és **73a, b** vegyületek stabil konformációja

72a,b és **74a,b** *E*-izomerekhez képest kiugróan kisebb eltolódású (lásd a 6. táblázatot). A C-2 jel csak a két *Z-E* páron belül hasonlítható össze, mivel a szomszédos heteroatom nem ugyanaz a **71—72** és **73—74** pároknál, s ez igen nagy eltolódáskülönbséget okoz. Látható azonban, hogy amíg a **71—72** párnál nincs lényeges különbség a C-2 jel eltolódásában, addig a **73** és **74** vegyületeknél igen nagy az eltérés: a **73a,b** vegyületekben a C-2 atomra várt nagy téreffektus tehát csakugyan megfigyelhető. Mindez bizonyítja, hogy az ^{1}H NMR-alapon feltételezett konformációk helyesek.

Ha figyelembe vesszük — amint ezt a molekula-modell és az ^{1}H NMR-adatok is bizonyítják —, hogy **73a,b** vegyületeknél eleve kizárt az aromás gyűrű axiális térállása (sztérikus okokból nem lehetséges, s az axiális arilcsoport esetén a H-2a jelnél várt anizotróp hatás elmaradása is bizonyítja), akkor a C-1 eltoló-

6. táblázat

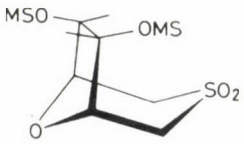
A **71a,b, 72a,b, 73a,b** *és* **74a,b** *vegyületek* ^{13}*C NMR-eltolódásai*

	δC-1	δC-2	δC-3	δC-4	δC-5	δC-6	δC-7	δC-8	δNCH_2	δNCH_3
71a	97,2	60,7	36,1	75,3	31,5	20,4	26,2	25,8	41,0	—
71b	95,8	56,3	35,7	75,4	31,5	20,3	25,7	25,7	—	56,6
72a	94,5	60,3	38,0	82,6	31,8	24,8	25,4	28,3	38,2	—
72b	93,3	55,2	37,0	82,9	31,9	24,8	25,4	28,1	—	52,2
73a	85,7	67,7	27,3	61,3	26,0	24,7	21,7	28,2	35,9	—
73b	85,9	67,9	27,3	55,7	26,0	25,6	21,6	27,1	—	49,9
74a	94,6	73,4	35,4	66,9	30,0	25,3	25,8	27,4	30,8	—
74b	93,8	73,5	34,7	67,3	31,5	25,1	26,0	27,5	—	47,5

dások önmagukban is bizonyítják az arilgyűrűk ekvatoriális elhelyezkedését az összes vizsgált vegyületekre. Ha ugyanis bármely más esetben axiális volna a *para*-nitro-fenilcsoport, a C-1 jelen igen erős téreffektus jelentkeznék a gyűrű sztérikus gátoltsága miatt. Ahogy azonban a 6. táblázat mutatja, a **73a,b** izomerekre mért értékekhez képest egyetlen más esetben sincs eltolódáscsökkenés, sőt a hat másik vegyület δC-1 eltolódásai jóval kisebbek és alig különböznek egymástól.

4.6. *Szerkezetfelderítés a $^{13}C-H$ csatolási állandók felhasználásával*

Utolsó ^{13}C NMR-példaként egy olyan problémát ismertetek, ahol a szerkezetmeghatározás a $^{13}C-H$ direkt csatolási állandók értékét is figyelembe véve vált lehetségessé.

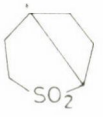


75

A 2.2.3. pontban szereplő **49** ($R_1=R_2=$OMs) vegyület **75** szerkezetű *S,S*-dioxidját litium-alumínium-hidriddel reagáltatva ismeretlen szerkezetű vegyület keletkezik [56], amely meziloxi-, hidroxi- és olefincsoportokat nem tartalmaz, ezzel szemben a szulfoncsoport változatlanul megvan a molekulában, s elemi összetétele $C_6H_{10}O_2S$ az IR-, ^{1}H NMR- és tömegspektrumok szerint.

76

77



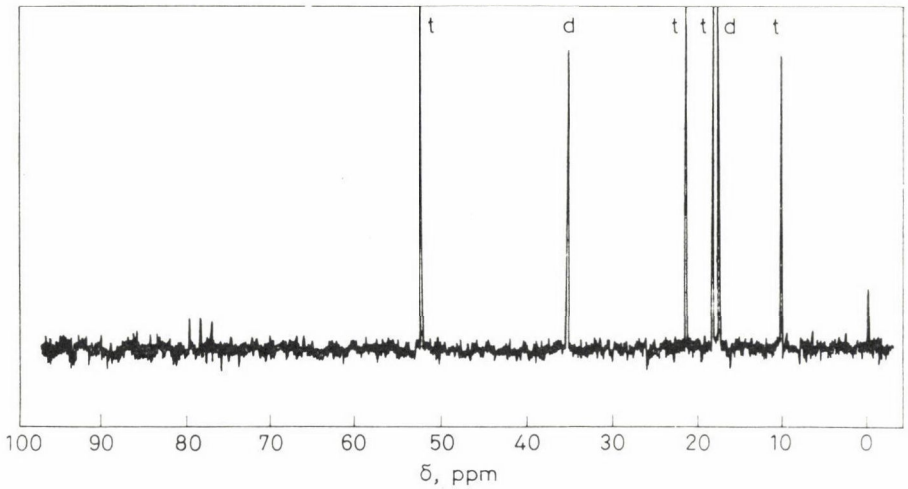
78

79

80

81

Ekként a **76—81** szerkezetek valamelyike a redukciós termék. Ezek közül a szimmetrikus **80** és **81** izomerek az ^{1}H NMR-spektrumban megmutatkozó aszimmetria miatt eleve elvethetők, s végeredményben a **76—79** szerkezetek között kellett döntenünk a ^{13}C NMR-vizsgálattal [57].



27. ábra. A **76** vegyület ^{13}C NMR-spektruma

A ^{13}C NMR-spektrum (27. ábra) hat jelből, mégpedig — a protoncsatolt felvételből következően — két dublettből és négy triplettből áll, igazolva a molekula biciklusos szerkezetét és aszimmetrikus felépítését, s ezzel azt is, hogy a **80** és **81** szerkezetek elvetése jogos. A spektrumvonalak kémiai eltolódását és a csatolási állandókat a 7. táblázat tartalmazza.

Látható, hogy a vonalak között van egy kiugróan kis eltolódású triplett (10,2 ppm-nél), amely a ciklobutángyűrűs **78—79** szerkezetek lehetőségét kizárja. Ilyen kis eltolódása ugyanis *csak* ciklopropilgyűrűs metilénszénnek lehet. (A ciklobután ^{13}C NMR-jele 22,4 ppm-nél van [18n].)

Ezek után a **76** és **77** lehetőségek között kell választanunk. A ciklopropilgyűrűs szénatomokat nemcsak a kis kémiai eltolódások, hanem a nyíltláncú és nagyobb gyűrűtagszámú vegyületekre jellemzőnél (125—145 Hz) jóval nagyobb — 170 Hz körüli — csatolási állandók is megkülönböztetik [lásd pl.

7. táblázat

A **76** *vegyület* ^{13}C *NMR-jeleinek kémiai eltolódása, multiplicitása és hozzárendelése, valamint a direkt csatolási állandók értéke*

δC[ppm]	Multiplicitás	$^{1}J_{CH}$[Hz]	Asszignáció
10,2	triplett	167,5	C-7
17,5	dublett	172	C-6
18,1	triplett	132	C-5
21,2	triplett	132	C-4
34,9	dublett	177,5	C-1
51,7	triplett	141	C-3

180]. Ezt figyelembe véve könnyű kiválasztani a két anellált szénatom jelét, de a hozzárendelés a jelek dublett szerkezetéből is következik. Mivel pedig a két dublett egyike relatíve nagy (34,9 ppm) eltolódású, s ugyanez érvényes a nem hármasgyűrűben levő metilén-szénatomok egyikére is, a **76** szerkezet mellett dönthetünk. Ebben ugyanis egy metilén- és egy ciklopropilgyűrűs metinszén szomszédos a szulfoncsoporttal. Ez utóbbi az egyetlen funkciós csoport a **76** és **77** molekulákban, amelynek szomszédsága a nagy kémiai eltolódás okozója lehet. A **77** szerkezet esetén tehát két metilénszén eltolódása volna lényegesen nagyobb, míg a két anellált szén egymáshoz hasonló és kisebb δ-értéknél levő jelet adna. Ekként az ismeretlen redukciós termék csak a **76** vegyület lehet.

*

Befejezésül ismételten hangsúlyozom, hogy a kémia szinte teljes egészét átfogó téma, s az ismertetett kísérleti módszerek sokfélesége lehetetlenné tette egy valamennyire is teljes áttekintés összeállítását, de a kiválasztott példák talán mégis meggyőző képet adtak mind a tárgyalt spektroszkópiai módszerek sokoldalú használhatóságáról, mind a sztereokémiai problémák megoldásában kamatoztatható spektroszkópiai elvek és spektrumparaméterek változatosságáról, s nem utolsó sorban arról is, hogy milyen sokféle, más módszerekkel gyakran megközelíthetetlen, s a molekulák térszerkezetével összefüggő probléma tisztázható az IR- és NMR-spektroszkópia segítségével.

Összefoglalás

A dolgozat — zömmel a szerző saját gyakorlatából válogatott példákkal illusztrálva — az I R- és NMR-spektroszkópia alkalmazási lehetőségeit mutatja be sztereokémiai szerkezetkutatási problémák megoldására.

Az egyes módszerek (az IR-, az ^{1}H, dinamikus ^{1}H és ^{13}C NMR-spektroszkópia) szerint csoportosított témák között a legkülönbözőbb sztereokémiai sajátságok és molekuláris mozgások (geometriai, szerkezeti, syn—anti és gyűrűs vegyületek cisz—transz izomeriája, gyűrűfeszülés, enantioméria, gátolt rotáció, szegmens, illetve konformációs mozgások, vegyérték izomeria, inverzió, tautoméria és diasztereoméria) vizsgálata szerepel. Ezek kapcsán bemutatja a különböző spektrumparaméterek (IR-frekvenciák száma és nagysága, IR-intenzitások, -sávalakok és az IR-spektrum koncentráció függése, ^{1}H és ^{13}C NMR kémiai eltolódások, H—H és C—H csatolási állandók, az ^{1}H NMR spektrumok oldószer- és hőmérséklet-függése, relaxációs idők stb.) és spektroszkópiai elvek (pl. az IR-frekvenciák számának csoportelméleti meghatározása, a molekulaszimmetria, konjugáció, gyűrűfeszülés és asszociáció hatása az IR-spektrumokra; az elektronsűrűség és szomszédcsoport anizotrópia, az aromás oldószer effektus, a siftreagensek, az optikailag aktív oldószerek és a CMR-téreffektus hatása az NMR-kémiai eltolódásokra, a diéderes szögek és a csatolási állandók közötti kapcsolat, Overhauser effektus stb.) felhasználását az egyes sztereokémiai problémák megoldásában.

Summary

This paper gives a review about the possibilities of IR and NMR spectroscopy in solving stereochemical problems in structure elucidation, illustrated by examples, collected mostly from the author's own work.

The topics are arranged according to the applied methods (IR, ^{1}H, ^{13}C, and dynamic ^{1}H NMR spectroscopy, resp.), and deal with the most different stereochemical characteristics and molecular motions, resp. (geometrical, structural, syn-anti, and cis-trans isomerism of cyclic compounds, ring strain, enantiomerism, hindered rotation, segmental and conformatio-

nal motions, valence isomerism, inversion, tautomerism and diastereomerism). The application of the different spectral parameters (as the number and value of IR-frequencies, the IR-intensities, band shapes, the concentration-dependence of the IR-spectrum, the ^{1}H and ^{13}C NMR chemical shifts, the H—H and C—H couplings, the solvent and temperature dependence of the ^{1}H NMR spectra, relaxation times, etc.) and spectroscopical principles (e.g. determination of the number of IR-frequencies by group theory, the effect of the molecular symmetry, of conjugation, of the ring strain and of the association on the IR spectra, the effects of electron density, of neighbouring group anisotropy, of aromatic and optically active solvents, of shift reagents, and of steric compression (in ^{13}C NMR) on the NMR chemical shifts, dependence of the coupling constants on the dihedral angle, the nuclear Overhauser effect, etc). for the elucidation of individual chemical problems are discussed.

IRODALOM

1. S. Holly, P. Sohár: Theoretical and Technical Introduction. To the serie: Absorption Spectra in the Infrared Region. Edited by L. Láng, Collaborators: S. Holly and P. Sohár) Akadémiai Kiadó, Budapest (1975).
   a) 11. o., b) 40. o., c) 18. o., d) 16. o., e) 114. o.
2. Holly S., Sohár P.: Infravörös spektroszkópia. Műszaki Kiadó, Budapest (1968).
   a) 33. o., b) 90. o., c) 46. o., d) 204, 205. o., e) 98. o., f) 73. o., g) 185, 176. o.
3. Herzberg G.: Molekulaszínképek és molekulaszerkezet. Akadémiai Kiadó, Budapest (1958).
   a) II. kötet, 373. és köv. o.-ak, b) I. kötet 31. és köv. o.-ak.
4. T. Y. Wu: Phys. Rev., **46,** 465 (1934).
5. B. Trumpy: Z. Physik., **90,** 133 (1934).
6. O. Paulsen: Z. Physik. Chem., B. **28,** 123 (1935).
7. Sohár P., Holly S., Varsányi Gy.: Kémiai Közlemények, **31,** 197 (1969).
8. P. Sohár, J. Kuszmann: J. Mol. Structure, **3,** 359 (1969).
9. Sohár P., Kuszmann J.: Magyar Kémiai Folyóirat, **75,** 427 (1969).
10. P. Sohár, Gy. Varsányi: J. Mol. Structure, **1,** 437 (1968).
11. K. Nakanishi: Infrared Absorption Spectroscopy. Holden-Day, Inc., San Francisco (1962), 45. o.
12. Sohár P.: Magyar Kémiai Folyóirat, **74,** 298 (1968).
13. B. Ágai, Gy. Hornyák, L. Láng, K. Lempert, P. Sohár: Periodica Polytechnica Chem. Eng., **15,** 43 (1971).
14. P. Sohár, Gy. Ocskay, L. Vargha: Acta Chim. (Budapest), **84,** 381—384 (1965).
15. P. Sohár, Gy. Varsányi, L. Vargha, Gy. Ocskay: Acta Chim. (Budapest), **40,** 431 (1964).
16. P. Sohár, Gy. Varsányi: Spectrochim. Acta, **23A,** 1947 (1967).
17. M. Lempert-Sréter, P. Sohár: Acta Chim. (Budapest), **54,** 203 (1967).
18. Sohár P.: Mágneses magrezonancia spektroszkópia. Akadémiai Kiadó, Budapest (1976).
    a) 44. o., b) 52—54. o., c) 54—55. o., d) 294—295. o., e) 113—114. o., f) 47. és 183. o., g) 271—272. o., h) 170. o., i) 51—52., 223. és köv. o.-ak, j) 373. és köv. o., k) 352. o., l) 301. o., m) 374. o., n) 308. o., o) 319. o.
19. P. Sohár, G. Ábrahám, G. Schneider, T. Horváth, E. Fuggert: Acta Chim. (Budapest), **100,** 69—74 (1979).
20. J. Kuszmann, L. Vargha: Carbohydrate Res., **3,** 38 (1966).
21. P. László: Solvent effects and NMR. (In „Progress in NMR Spectroscopy"; Edited by J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe). Pergamon Press (1967) **3,** 237.
22. P. Sohár, J. Kuszmann, É. Gilicze: Tetrahedron Letters, **1976,** 467—468.
23. L. Vargha, J. Ramonczai, J. Báthory: J. Amer. Chem. Soc. **71,** 2652 (1949).
24. L. Vargha, J. Kuszmann, P. Sohár, Gy. Horváth: J. Heterocyc. Chem., **9,** 341 (1972).
25. Vargha L., Kuszmann J., Sohár P.: Magyar Kémikusok Lapja, **1972,** 356.
26. C. C. Hinckley: J. Amer. Chem. Soc., **91,** 5160 (1969).
27. P. Sohár, J. Kuszmann, E. Ulrich, Gy. Horváth: Acta Chim. (Budapest), **79,** 457 (1973).
28. W. H. Pirkle, S. D. Beare: J. Amer. Chem. Soc., **89,** 5485 (1967).
29. G. Binsch, J. D. Roberts: J. Amer. Chem. Soc., **87,** 5157 (1965).
30. M. Karplus: J. Chem. Phys., **30,** 11 (1959).
31. P. Sohár, Gy. Sipos: Acta Chim. (Budapest), **67,** 365 (1971).
32. P. Sohár, G. Bernáth: Org. Magnetic Resonance, **5,** 159 (1973).
33. P. Sohár, J. Kuszmann: Acta Chim. (Budapest), **86,** 285—289 (1975).
34. J. Kuszmann, P. Sohár: Carbohyd. Res., **27,** 157 (1973).

35. J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein: High-resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw-Hill, New York, London (1959). 218. és köv. o.-ak.
36. C. E. Looney, W. D. Phillips, E. L. Reilly: J. Amer. Chem. Soc., **79,** 6163 (1967).
37. Y. Kawazoe, M. Tsuda, M. Ohniski: Chem. Pharm. Bull., **15,** 1405 (1967).
38. Y. Kawazoe, M. Tsuda, M. Ohniski: Chem. Pharm. Bull. **15,** 51 (1967).
39. G. Schröder: Angew. Chem. (Int. Ed.), **4,** 752 (1965).
40. J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttele, G. Schröder: Tetrahedron Letters, **1968,** 3941.
41. L. M. Jeackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky, A. A. Bothrer-By:J. Amer. Chem. Soc., **84,** 4307, (1962).
42. P. J. Garrat: Aromaticity. McGraw Hill, London (1971), 46. és köv. o.-ak.
43. I. C. Calder, F. Sondheimer: Chem. Comm., **1966,** 904.
44. J. A. Pople, K. G. Untch: J. Amer. Chem. Soc., **88,** 4811 (1966).
45. J. G. Nouls, G. van Binst, R. H. Martin: Tetrahedron Letters, **1967,** 4065.
46. G. C. Levy, G. L. Nelson: C-13 NMR for Organic Chemists. Wiley-Interscience, New York, (1972), 187. o.
47. Sohár P., Toldy L.: Magyar Kémiai Folyóirat, **78,** 535 (1972).
48. P. Sohár, L. Toldy: Org. Magnetic Resonance, **4,** 779 (1972).
49. P. Sohár, G. Fehér, L. Toldy: Org. Magnetic Resonance, **11,** 9—11 (1978)
50. J. Tamás, L. Toldy: Tetrahedron Letters, **1970,** 2173.
51. D. M. Grant, B. V. Cheney: J. Amer. Chem. Soc., **89,** 5315 (1967).
52. A. C. Cope, T. Y. Shen: J. Amer. Chem. Soc., **78,** 3177 (1956).
53. P. Sohár, G. Medgyes, J. Kuszmann: Org. Magnetic Resonance, **11,** 357—359 (1978).
54. Sohár P., Bernáth G., Gera L.: Org. Magnetic Resonance. Közlésre elfogadva. (Előadás a IV. Int. Meeting on NMR Spectroscopy elnevezésű kongresszuson, York, 1978. július 2—7.)
55. L. F. Johnson, W. C. Jankowski: C-13 NMR Spectra, Wiley-Interscience, New York (1972), 401. o.
56. J. Kuszmann, P. Sohár, Gy. Horváth, Zs. Vajna: Tetrahedron, **30,** 3905 (1974).
57. Sohár P., Kuszmann J., Horváth Gy., Zs. Méhesfalvi-Vajna: Kémiai Közlemények. **46,** 481—485 (1976)

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója. Műszaki szerkesztő: Marton Andor
A kézirat nyomdába érkezett: 1979. VII. 19. — Terjedelem: 14 (A/5) ív

80.7340 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Ф. Эгами: Химическое развитие в первобытном океане, особенно роль ионов переходных металлов 1

Г. Шмид: Молекулы как лиганды, содержащие части бор-азот в комплексах переходных металлов 11

С. Пинятаро: ESCA как аналитическое оборудование, его сравнение с другими методами исследования поверхности 23

С. Арланд: Образование комплексов в протонных и непротонных средах 41

Р. Крал: Расчет межмолекулярных взаимодействий фосфолипидов с помощью методов квантовой химии и полуклассических методов 73

Л. Колдиц: Твердофазные реакции получаемые с помощью гексафлуоро-силикатов и вопрос о диффузии в твердом теле 85

Обзоры

П. Шохар: О возможностях стереохимического применения ИК- и ЯМР-спектроскопии 101

CONTENTS

Lectures

Egami, F.: Chemical evolution in the primeval sea with special reference to the roles of transition element ions 1

Schmid, G.: Molecules containing a boron-nitrogen unit present as ligands in transition metal complexes 11

Pignataro, S.: ESCA as an analytical equipment compared with other surface-investigating methods 23

Ahrland, S.: Complex formation in protic and aprotic media 41

Krahl, R.: Calculation of intermolecular interactions of phospholipids by quantum chemical and semiclassical methods 73

Kolditz, L.: Solid-phase reactions performable by means of hexafluorosilicates and the problem of diffusion in solid bodies 85

Review

Sohár, P.: Possibilities of the stereochemical application of the infrared and the nuclear magnetic resonance spectroscopy 101

42,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

F. Egami: Kémiai fejlődés az őstengerben, különös tekintettel az átmenetifém-ionok szerepére 1

G. Schmid: Bór—nitrogén egységet tartalmazó molekulák mint ligandumok átmenetifém-komplexekben 11

S. Pignataro: Az ESCA mint analitikai berendezés, összehasonlítva egyéb felületvizsgáló módszerekkel 23

S. Ahrland: Komplexképződés protonos és aprotonos közegben 41

R. Krahl: Foszfolipidek intermolekuláris kölcsönhatásainak kvantumkémiai és szemiklasszikus módszerekkel történő számítása 73

L. Kolditz: Hexafluoroszilikátok segítségével létrehozható szilárd fázisú reakciók, és a szilárd testekben történő diffúzió kérdése 85

Összefoglaló értekezés

Sohár Pál: Az infravörös és mágneses magrezonancia-spektroszkópia sztereokémiai alkalmazási lehetőségeiről 101

Megjelent 1980. II. 29-én.

Index: 26.406

ISSN 0022—9814

Kémiai Közlemények

53 kötet 3-4

Főszerkesztő
Beck Mihály

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1980

KEKOAS 53(3—4) 159—340 (1980)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

53. KÖTET 3—4. SZÁM

Főszerkesztő:
BECK MIHÁLY

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai:
HOLLÓ JÁNOS, LENGYEL BÉLA, PUNGOR ERNŐ,
SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY CSABA,
TÜDŐS FERENC, VAS KÁROLY

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

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló értekezések, az Osztály és bizottságai munkájáról szóló beszámolók és értékelések, egy-egy intézmény kutatómunkájáról szóló összefoglaló ismertetések, nemzetközi rendezvényekről szóló beszámolók, könyvbírálatok stb. 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, Budapest VIII., Múzeum körút 6—8. címre (postai küldemény esetén: 1445 Bp. 8. Pf. 323) kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 84 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1363 Budapest V., Alkotmány u. 21. — Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a „Kultúra" Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest I., Fő utca 32. — Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 159—161

SCHAY GÉZA AKADÉMIKUS 80 ÉVES

SCHAY GÉZA 1900 május 26-án született Bécsben. Egyetemi tanulmányait a budapesti Tudományegyetemen végezte, ahol 1922-ben szerzett bölcsészdoktorátust. Ezután az Országos Kémiai Intézet és Központi Vegykísérleti Állomásra került. Két ízben tett az 1927—30-as években tanulmányutat a berlin—dahlemi Kaiser Wilhelm Institut-ben, ahol POLÁNYI MIHÁLLYAL dolgozott. Az Országos Kémiai Intézetben a gyakorlat által felvetett analitikai problémák megoldásával foglalkozott, de egyidejűleg a budapesti Tudományegyetemen folytatta a Berlinben megkezdett reakciókinetikai vizsgálatait és 1929-ben magántanári képesítést nyert. 1943-ban az állami szolgálatból nyugdíjba vonult és a Ruggyantaárugyár fizikai laboratóriumának vezetését vette át.

Tudományos munkája a felszabadulás után teljesedett ki. Megszervezte a Gumiipari Kutató Intézetet; 1949-ben a Budapesti Műszaki Egyetem Ipari Elméleti Kémiai Tanszékére nevezték ki, majd a Fizikai Kémiai Tanszék vezetője lett. 1954-ben az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetének vezetésével is megbízták. 1965-ig párhuzamosan látta el a tanszékvezetői és a KKKI igazgatói tisztet. 1970-ben nyugdíjba vonult, de ma is fáradhatatlanul dolgozik, mint a KKKI tudományos tanácsadója.

A Magyar Tudományos Akadémia 1946-ban levelező, 1954-ben pedig rendes tagjává választotta.

Már első dolgozatainak témaköre az analitikai kémiától az elméleti fizikáig terjedt, jelezve széles érdeklődését. Tudományos munkásságában azonban világosan felismerhető néhány csomópont: egyes területeken alapvető fontosságú eredményekkel járult hozzá a kémia haladásához. Dolgozataiból kivételes

kritikai érzék világlik ki, intuicióval párosult matematikai szigora pedig mélyebb összefüggések felismeréséhez vezeti el. Ezt a megállapítást talán legelső munkáinak egyike példázza a legjobban, melyben az ozmózisnyomás van't Hoff-féle elméletét bírálta és kimutatta, hogy az oldott anyag egyetlen szerepe az oldószer kémiai potenciáljának csökkentése: az ún. van't Hoff törvénynek a tökéletes gázok állapotegyenletével való formai megegyezése pedig csak az előbbi közelítő voltának következménye.

Az Országos Kémiai Intézetben csak kevés ideje maradt a tudományos kutatómunkára, mégis több értékes közleménye született ebben az időszakban: néhány analitikai kérdés vizsgálata mellett felderítette a jodát + bromid reakció egyensúlyi viszonyait. Mély elméleti képzettsége és kísérletező ügyessége vezetett el az ún. nagyhígítású lángokra vonatkozó alapvetően fontos reakciókinetikai munkáihoz, melyeket POLÁNYI MIHÁLLYAL kezdett meg, majd itthon folytatott. Ezirányú vizsgálatairól számos dolgozat mellett egy könyvben is beszámolt.

A felszabadulás után kezdett el a heterogén katalízis, az adszorpció és a gumi termodinamikai viselkedésének kérdéseivel foglalkozni. Levelező taggá választása utáni székfoglaló előadását az ammónia — réz és platina katalizálta — bomlásáról tartotta, előadásának angol nyelvű változata az 1948-ban megindított Acta Chimica Hungarica első cikke volt!

A heterogén katalízisre, valamint a gázok és gőzök adszorpciójára vonatkozó vizsgálatai oly kiterjedtek és sokrétűek, hogy felsorolásukra sincs lehetőség. A munkák közül kiemelkedik a Langmuir-izoterma-egyenlet statisztikus mechanikai interpretálása a mobilis unimolekuláris réteg feltételezésével; a gőzök adszorpciója és kondenzációja közötti analógia mélyreható diszkussziója; a biner folyadékelegyek komponenseinek adszorpciója — ez képezte rendes taggá választása utáni székfoglaló előadásának tárgyát; a metán gázfázisú nitrálásának kinetikai tanulmányozása, a pórus-diffuzió és a katalitikus aktivitás közötti kapcsolat felderítése; telített és telítetlen szénhidrogének heterogén katalitikus reakcióinak vizsgálata, stb. Az adszorpció, különösképpen pedig az elegyek adszorpciójának tanulmányozása vezette el a gázkromatográfia alapvető kérdéseinek elemzéséhez, mellyel kapcsolatos eredményeit számos dolgozatban és „A gázkromatográfia alapjai" című — németül, majd magyarul és oroszul megjelent — könyvében összegezte. Kezdeményezte hazánkban a nemegyensúlyi termodinamika kémiai alkalmazásait és legutóbb az adszorpció különböző fajainak egységes termodinamikai tárgyalását dolgozta ki.

ERDEY-GRÚZ TIBORRAL együtt úttörő munkásságot fejtett ki a modern szemléletű fizikai kémia oktatásában. A termodinamika oktatásával kapcsolatos elveit egy vitacikkében fejtett ki és a több kiadást megért, és Kossuth-díjjal is elismert Elméleti Fizikai Kémia c. monumentális munkájukban érvényesítette. Kémikus nemzedékek hosszú sora szerezte meg tudásának alapjait ebből a tankönyvből.

A hazai tudományos életben rendkívül fontos szerepet játszott és játszik. Hosszú időn keresztül volt a Magyar Kémikusok Egyesületének elnöke, 1972 óta pedig tiszteletbeli elnöke. Sokáig a MTA Fizikai Kémiai Bizottsága elnöke volt, a bizottságok átszervezése óta a Radiokémiai Bizottságot irányítja. A bizottsági, munkabizottsági üléseken egy-egy szellemes megjegyzése, lényeglátó észrevétele új megvilágításba helyezi a tárgyalt kérdéseket.

Negyedszázad óta elnöke a IUPAC Magyar Nemzeti Bizottságának és képviseli hazánkat a IUPAC közgyűlésein. Számos hazai és külföldi folyóirat szerkesztő bizottságának tagja. Lektori megjegyzései közlemények százait emelték magasabb értékűre. Tanítványok hosszú sora nőtt fel mellette, akik közül jónéhányan működnek felelős posztokon, több munkatársa lett professzor hazai és külföldi egyetemeken.

Eredményekben gazdag pályája elismerésekben sem szűkölködik. 1951-ben Magyar Népköztársasági Érdemrenddel, két izben (1951 és 1956) Kossuth díjjal, két izben pedig (1955 és 1970) a Munka Érdemrend arany fokozatával tüntették ki. Az NDK Tudományos Akadémiája külső tagjává, az Osztrák Kémikusok Egyesülete tiszteleti tagjává választotta.

A Kémiai Tudományok Osztálya és az egész magyar kémikus társadalom nevében szívből köszöntjük Őt testi és szellemi frisseségben megért 80. születésnapja alkalmából, és kívánunk erőt, egészséget, hogy bölcsességével és kritikájával továbbra is járuljon hozzá a hazai kémia fejlődéséhez.

Beck Mihály
akadémikus
osztályelnök

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 163—184

TÖBBATOMOS MOLEKULÁK REZGÉSI ÉS REZGÉSI-ELEKTRONGERJESZTÉSI SZINKÉPEINEK KORSZERŰ SZÁMÍTÁSI LEHETŐSÉGEI*

LEV ALEKSZANDROVICS GRIBOV

(*Институт Геохинии им.* Вернадского Ан. СССР, Москва в 334, Вородебское шоссе 47 а, СССР)

Érkezett 1979. január 3-án

Bevezetés

Molekulák, polimerek és kristályok rezgési, és rezgési-elektrongerjesztési színképeinek elméletét még a második világháború előtti időszakban dolgozták ki, de az utóbbi években újra fejlődésnek indult. Ez a fejlődés nem mindig teljesen új elvek kidolgozásával járt együtt, bár ilyen jellegű előrelépés is történt. Számos új lehetőséget jelent azoknak a korábbi javaslatoknak a realizálása, melyek széles körben nem valósulhattak meg a gyakorlatban a megfelelő paraméterek hiánya vagy más okok miatt. Ezekkel párhuzamosan a problémák újszerű megragadásával is találkozunk. Ezek közé sorolhatjuk a polimerek és kristályok rezgéselméletét, anharmonikus rezgési problémák megoldását vagy az elektrongerjesztési színképek rezgési momentumainak számítását.

Ez a közlemény azokról az eredményekről számol be, melyeket a szerző által vezetett kutatócsoport ért el az utóbbi években.** Véleményünk szerint ezek az eredmények igen fontosak és jelentősen kiszélesítik a rezgési spektroszkópiai módszerek alkalmazási lehetőségeit, megfelelve az anyagszerkezet kutatás mai követelményeinek.

Kis és közepes molekulák infravörös abszorpciós koefficiense és Raman színképe spektrális sávalakjainak elméleti meghatározása

Mindenekelőtt azokról az eredményekről számolunk be, melyek bizonyos fokig tradicionális irányoknak tekinthetők. Ismeretes, hogy a többatomos molekulák rezgési színképének hozzárendelése az alaprezgések számolásán

* Előadva az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1978. december 12-i ülésén.

** Az alábbiakban felhasznált illusztrációs anyag számításában V. A. GYEMENTYEV, A. T. TODOROVSZKIJ, O. B. ZUBKOV, I. V. RIBALCSENKO, Sz. A. SZTYEPANJAN, G. V. HOVRIN és V. I. BARANOV vettek részt. Az előadás csak eredeti anyagot tartalmaz és nem tekinthető az adott terület összefoglalójának. Ezért más szerzők munkájára szinte nem található hivatkozás az irodalomjegyzékben.

alapszik. Ezek a számolások több fejlődési szakaszon jutottak előre. Kezdetben csak az alaprezgéseket és a rezgési formákat számolták. Az elméleti és a kísérleti frekvenciák összevetésével történt a színképek interpretálása. Már akkor kiderült, hogy ez a számolás nem elegendő, hiszen bonyolult molekulák kísérleti színképeiben gyakran találkozunk átfedő sávokkal, nehezen detektálható gyenge elnyelési, ill. Raman-sávokkal stb. Ezért a számolt alaprezgési frekvenciák összevetése a sávokból álló kísérleti színképpel számos esetben nem nevezhető egyértelműnek. Új szemléletre volt szükség, mely figyelembe veszi

1. táblázat

Paraffin molekulák elektrooptikai paraméterei közepes négyzetes szórásokkal

C_2H_6 molekula

$$\mu_{CH} = 0{,}28 \pm 0{,}02; \quad \frac{\partial\mu}{\partial q} = 0{,}79 \pm 0{,}01; \quad \frac{\partial\mu}{\partial q'} = 0{,}28 \pm 0{,}008;$$

$$\frac{\partial\mu}{\partial\alpha} = -0{,}30 \pm 0{,}018; \quad \frac{\partial\mu}{\partial\alpha'} = -0{,}38 \pm 0{,}03; \quad \frac{\partial\mu}{\partial\beta} = -0{,}40 \pm 0{,}028;$$

$$\frac{\partial\mu}{\partial\beta'} = -0{,}535 \pm 0{,}018$$

$C-CH_3$ csoport CH kötései

$$\mu = 0{,}28 \pm 0{,}02; \quad \frac{\partial\mu}{\partial q} = 0{,}79 \pm 0{,}01; \quad \frac{\partial\mu}{\partial q'} = 0{,}28 \pm 0{,}008;$$

$$\frac{\partial\mu}{\partial\alpha} = -0{,}266 \pm 0{,}018; \quad \frac{\partial\mu}{\partial\alpha'} = -0{,}437 \pm 0{,}03; \quad \frac{\partial\mu}{\partial\beta'} = -0{,}372 \pm 0{,}028;$$

$$\frac{\partial\mu}{\partial\beta'} = -0{,}531 \pm 0{,}018$$

$C-CH_3$ csoport láncvégi C—C kötései

$$\frac{\partial\mu}{\partial Q} = -0{,}424 \pm 0{,}096; \quad \frac{\partial\mu}{\partial\alpha'_{CH_3}} = 0{,}083 \pm 0{,}013;$$

$$\frac{\partial\mu}{\partial\beta'_{CH_3}} = -0{,}271 \pm 0{,}02; \quad \frac{\partial\mu}{\partial\gamma} = -0{,}633 \pm 0{,}17$$

$C-CH_2$ csoport CH kötései

$$\mu = 0{,}25 \pm 0{,}02; \quad \frac{\partial\mu}{\partial q} = 0{,}92 \pm 0{,}01; \quad \frac{\partial\mu}{\partial q'} = 0{,}05 \pm 0{,}007;.$$

$$\frac{\partial\mu}{\partial\alpha} = -0{,}37 \pm 0{,}01; \quad \frac{\partial\mu}{\partial\beta} = -0{,}378 \pm 0{,}015; \quad \frac{\partial\mu}{\partial\beta'} = -0{,}475 \pm 0{,}015;$$

$$\frac{\partial\mu}{\partial\gamma} = -0{,}884; \pm 0{,}091$$

Megjegyzés: Q — a C—C kötések hossza; q — a CH kötések hossza; α,β' és γ-a megfelelő HCH, CCH és CCC kötésszögek

az infravörös elnyelés és a Raman-szórás sávjainak intenzitását. A meglehetősen régóta ismert intenzitáselmélet [1, 2] a gyakorlatban nem tudott tért hódítani a szükséges paraméterek hiányában. Csak az utóbbi években dolgozták ki e paraméterek meghatározásának speciális módszerét, amely nem csupán az abszolút integrális intenzitás ismeretére támaszkodik, mivel e kísérleti adatok csak igen korlátozott számban állnak rendelkezésre, hanem felhasználja a rezgési színképek sávjainak relatív intenzitását is.

Ez a szemlélet lehetővé tette a szerves vegyületek legfontosabb osztályaihoz tartozó nagyszámú funkciós csoport megbízható paraméter-értékeinek meghatározását. Néhány funkciós csoport paramétereit tartalmazza a [3] közlemény 1. táblázata. Ezeken túlmenően a kísérleti színképeknek jól megfelelő elméleti színképek meghatározására számítási módszert dolgoztunk ki (lásd pl. [3, 4]) az egyes normálrezgések intenzitásának megfelelő Gauss-görbék összegezése útján. Az egyes Gauss-komponensek helyét és integrális intenzitását a szokásos módon számoljuk ki, a sávok félérték szélességét pedig a kísérleti színkép alapján becsüljük meg és a számítás kiegészítő empirikus paramétereinek tekintjük.

2. táblázat

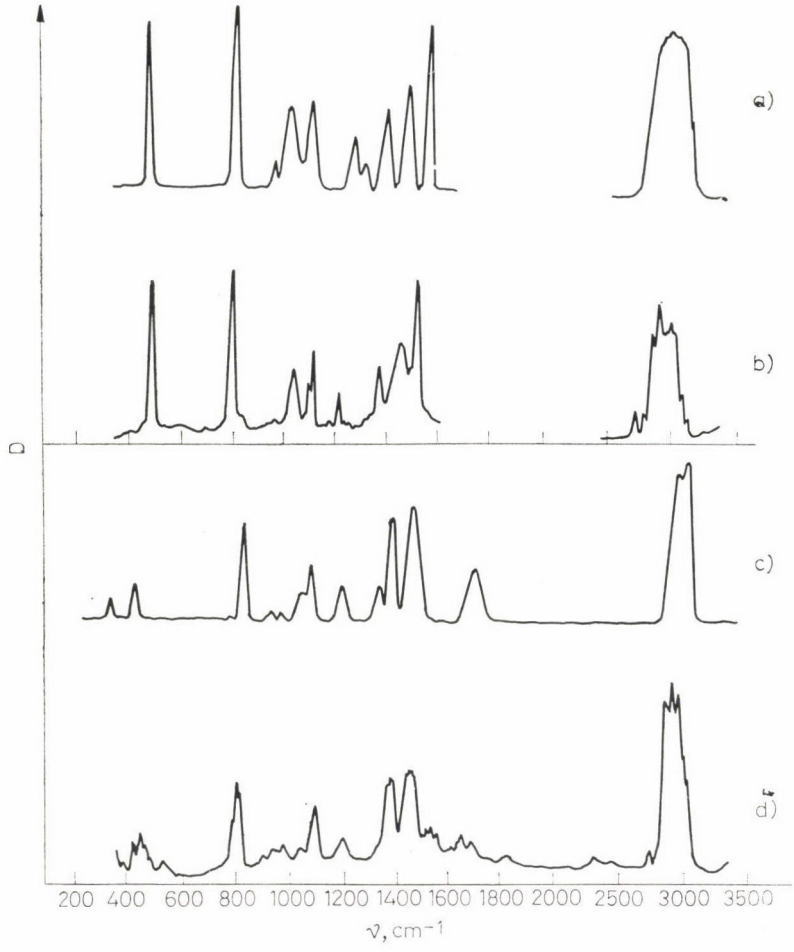
Spektrális elnyelési koefficiensek eloszlási görbéinek számolásához használt sáv félérték szélességek értékei néhány szénhidrogén esetében bizonyos színképi tartományokban

Molekula	Kiválasztott infravörös színképtartomány cm^{-1}					
	600—730	731—830	831—915	916—975	976—1074	1075—1120
n-Propán	8	—	7	4	10	—
n-Bután	8	—	—	4	—	—
n-Pentán	9	—	7	3	10	—
n-Heptán	8	3	7	3	10 20	40
n-Oktán	9	3	7	—	10 15	35
n-Hexadekán	8	3	7	4	10	35
Izobután	—	4	12	4	—	—
Neopentán	9	—	7	—	15	—

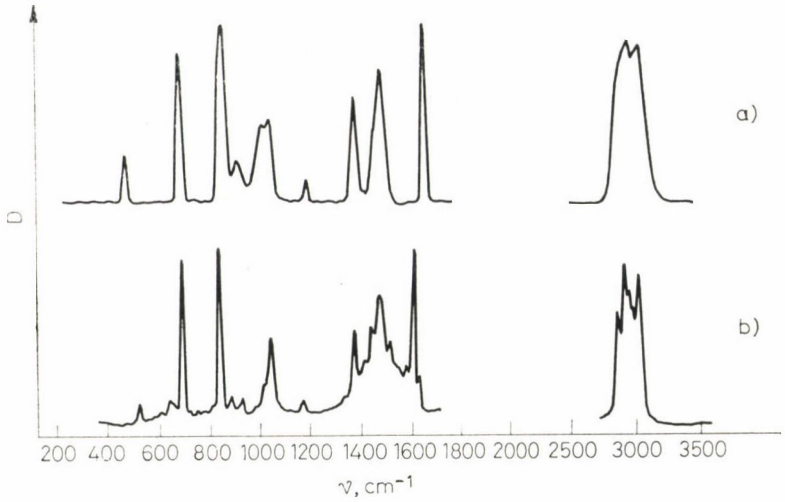
Molekula	Kiválasztott infravörös szinképtartomány cm^{-1}					
	1121—1195	1196—1250	1251—1300	1301—1400	1401—1500	2500—3500
n-Propán	5	—	—	8	10	30
n-Bután	—	—	10	8	10	30
n-Pentán	5	40	10	8	10	30
n-Heptán	5	40	10	8	10	30
n-Oktán	—	40	—	8	10	30
n-Hexadekán	—	40	10	6—8	10	30
Izobután	8	—	—	8	10	30
Neopentán	—	—	8	8	10	30

A javasolt elvek alkalmazhatóságának értékelésére 60 különböző típusú molekula (beleértve polimer képződményeket is) színképének szimulálását végeztük el.

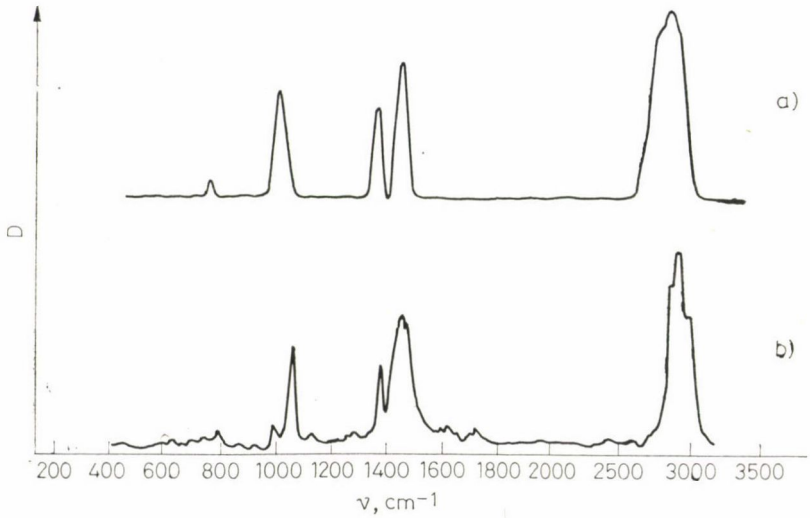
A számításaink között alkánok, alkénok, alkoholok, nafténok, aromás vegyületek és más származékok találhatók. Vizsgálataink során arra a megállapításra jutottunk, hogy az erőállandók és elektrooptikai paraméterek változatlansága mellett az egyes színképi tartományokhoz tartozó sávok félérték szélessége is jó közelítéssel állandónak tekinthető egy homológ soron belül (lásd pl. 2. táblázatot). Ennek elméleti magyarázatát ma még nem áll módunkban megadni, de az, hogy e törvényszerűség több mint 60 molekula esetében érvényesnek bizonyult, nem tekinthető véletlennek. Abban az esetben, ha a további vizsgálatok is alátámasztják ezt a törvényszerűséget, akkor rez-



1. ábra. Paraxilol (a, b) és trimetil-etilén (c, d) elméleti (a, c) és kísérleti (b, c) infravörös színképei



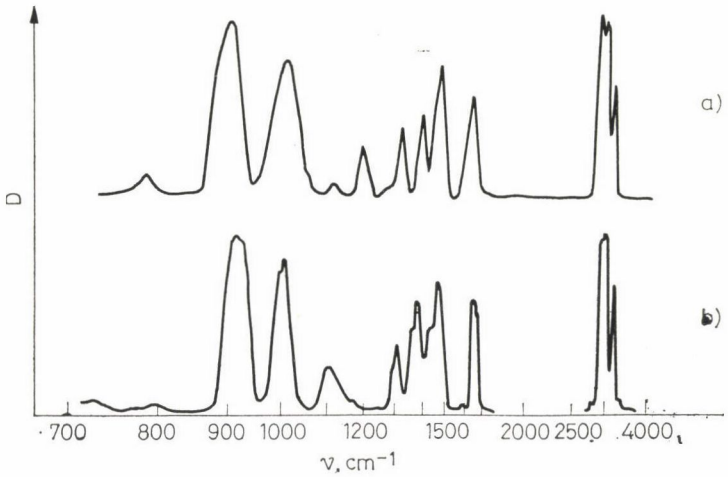
2. ábra. Mezitilén molekula elméleti (a) és kísérleti (b) infravörös színképe



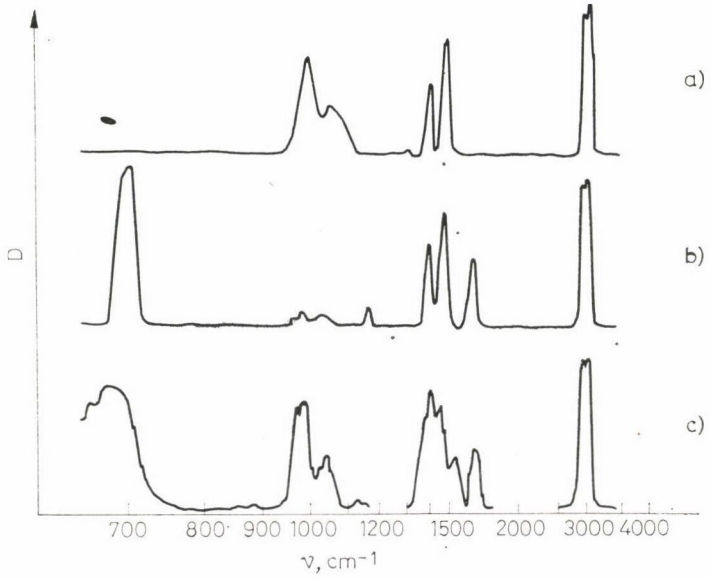
3. ábra. Hexametil-benzol molekula elméleti (a) és kísérleti (b) infravörös színképe

gési frekvenciák és integrális intenzitások számításán túlmenően e félempirikus elmélet kiterjeszthető lesz a teljes színképi görbe számítására. Így tulajdonképpen egy „ideális" elméletet közelítünk meg, hiszen a kísérleti színképek a valóságban diszkrét félérték szélességű spektrális görbék összességéből állnak. Hasonló számításokat végeztünk a Raman színképekre is. Eredményeink közül néhányat az 1—8. ábrákon illusztrálunk. Ezek a példák alátá-

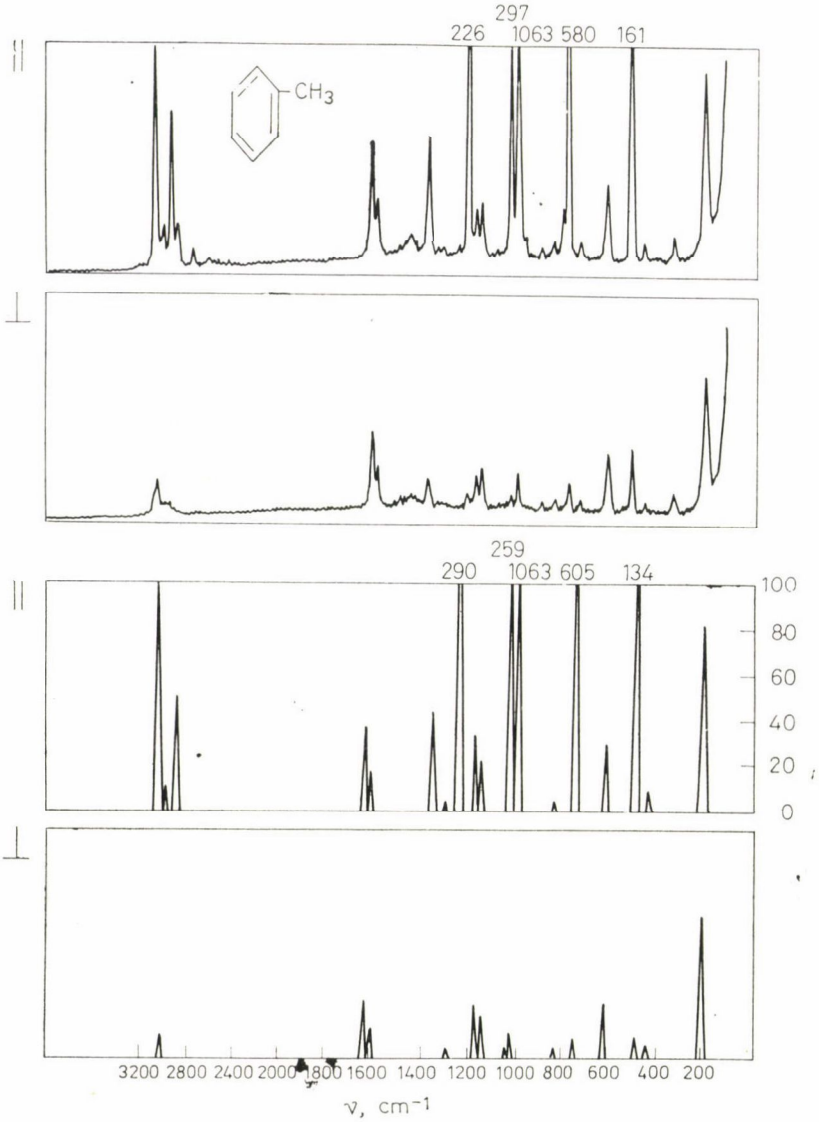
masztották a rezgési színképek szimulálásának teljes célszerűségét és széles körű gyakorlati megvalósíthatóságát, valamint a konkrét esetekben igazolták a paraméterek meghatározhatóságának lehetőségét. A jelen körülmények között a feladat a további adatok összegyűjtése.



4. ábra. 3-Metilbutén-1 molekula elméleti (a) és kísérleti (b) infravörös színképe



5. ábra. 2-Butén *cisz-* (a) és *transz-* (b) izomerjeinek számított (a, b) és mért (c) infravörös színképe. A kísérleti színkép a két izomer keveréke

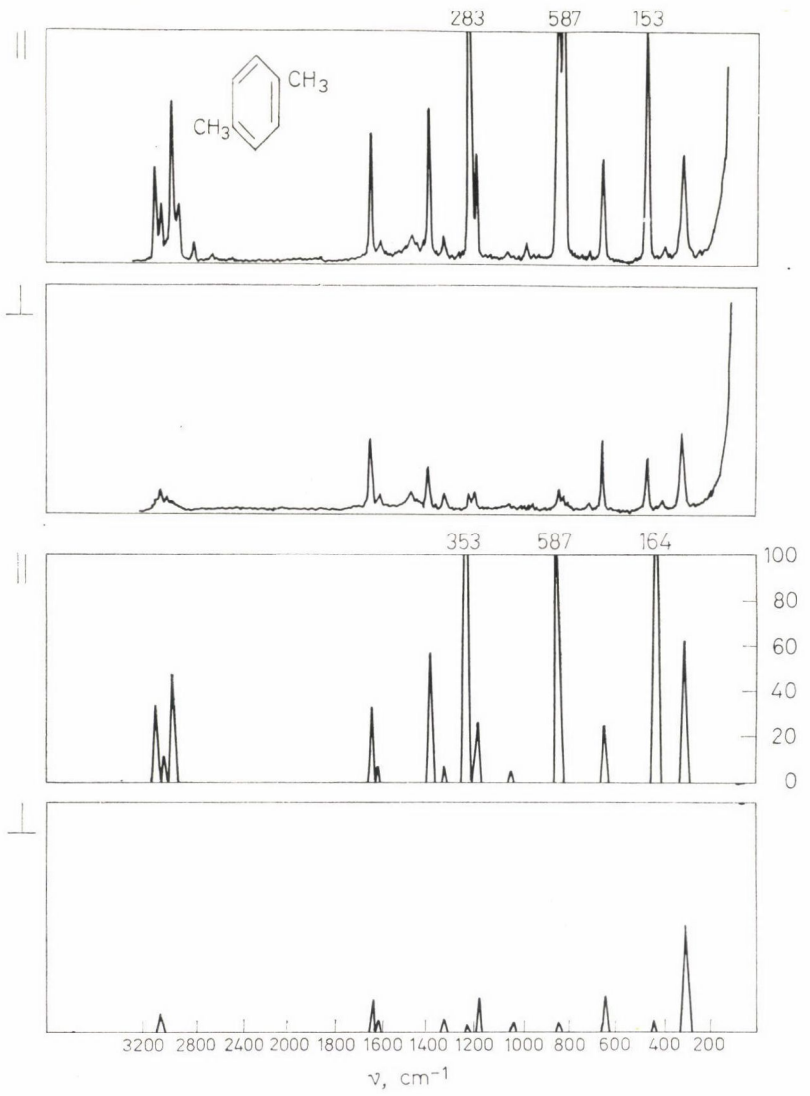


6. ábra. **Toluol mért (felső kettő) és számított (alsó kettő) Raman színképe**
A színképek a gerjesztő és a szórt fény különböző (merőleges ⊥ és párhuzamos ∥) polarizációs viszonyai mellett lettek regisztrálva. A számított színképek hasonló polarizációs viszonyoknak felelnek meg. Az intenzitás skála relatív

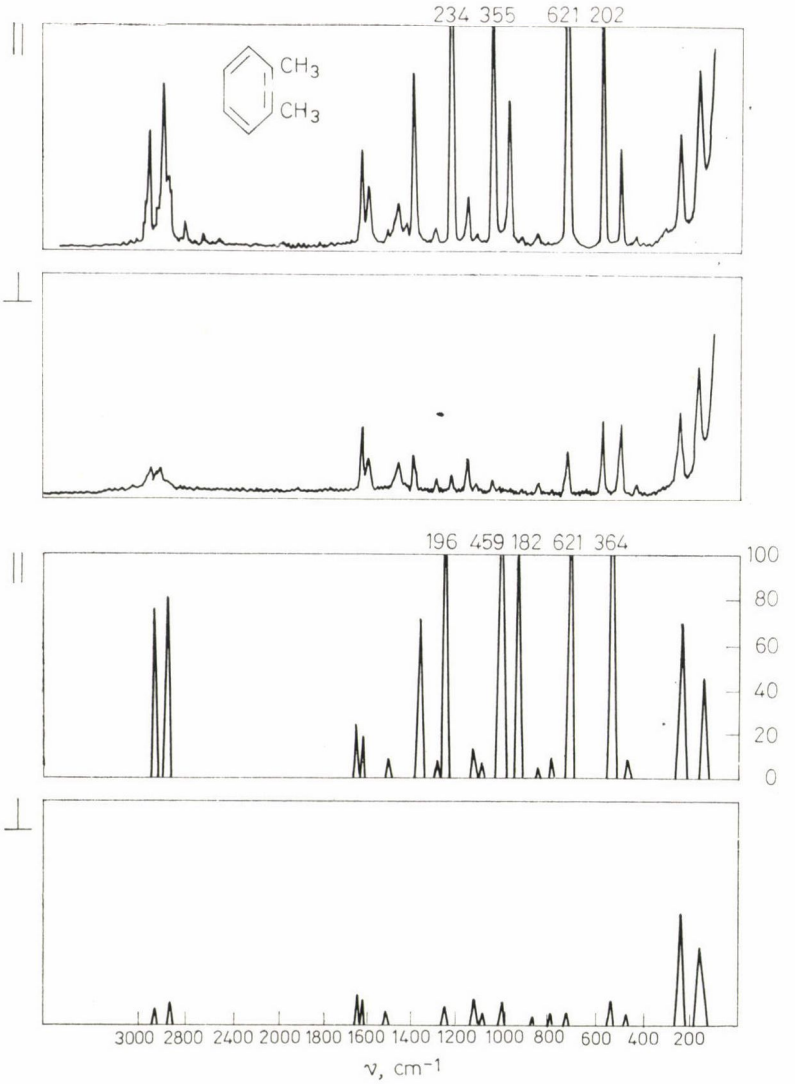
Anharmonikus rezgési feladat megoldása

Az utóbbi években különös érdeklődés tapasztalható a többatomos molekulák anharmonikus rezgéseinek számítása területén. A többatomos molekulák klasszikus rezgéselméletében ez a feladat még az 1940-es években merült fel. Az anharmonikus rezgések tanulmányozására a Schrödinger-sor-

fejtésen alapuló perturbáció számítást alkalmazták a konkrét számításokban. Az elmélet alkalmazása több olyan nehézségbe ütközött, mint a koordináták nem lineáris transzformációja, vagy a harmonikus energiaszintek többszörös elfajultsága stb. Ennek az elméletnek a sokéves fejlődése ellenére sem alakult ki olyan módszer, amely a potenciálfelületekhez tartozó anharmonikus állandók és energiaszintek számítására nagyszámú különböző molekula esetében kielégítően alkalmazható lenne.



7. ábra. **Paraxilol molekula mért (felső kettő) és számított (alsó kettő) Raman színképe. További magyarázatot lásd. 6. ábrán.**



8. ábra. **Ortoxilol molekula mért (felső kettő) és számított (alsó kettő) Raman színképe. További magyarázatot lásd. 6. ábrán**

Ezek megoldására új elvekre volt szükség.

Az anharmonikus rezgési feladat megoldására javasoltuk [5—7] a Hamilton-operátor diagonalizálását közvetlen belső koordináta reprezentációban az alábbi formában:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i,j}^{n}\left\{\left[\frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{1}{2}\,\mathrm{Sp}\left(T^{-1}\frac{\partial T}{\partial q_i}\right)\right]\tau_{ij}(q)\frac{\partial}{\partial q_i}\right\} + U(q) \qquad (1)$$

a potenciális és kinetikus anharmonicitás explicit figyelembevételével, amely a kinetikus energia mátrix elemeinek a kiválasztott belső koordinátáktól való függésében érvényesül.

Az (1) kifejezésben a T a többatomos molekulák rezgéselméletében használt kinetikus energia mátrixa (általában G mátrixnak jelölik), a $\tau_{ij}(q)$ ezen mátrix elemeit fejezik ki, amelyek általánosan a rezgési (belső) koordinátáktól függenek. A potenciális energia tag U(q) a rezgési koordináták szerinti Taylor-sort fejez ki. Bázisként a harmonikus Hamilton-operátor megoldásából származó harmonikus rezgési függvények lineáris kombinációit használtuk. Ezeket az elveket konkrét számításokra alkalmaztuk, például az ammónia inverziós-dublettjének számításakor (példák a 3. és 4. táblázatokban). A számítások igazolták: először — az új módszer teljes alkalmazhatóságát, kényelmességét és a hagyományos módszer nehézségeinek megszűnését; másodszor — a különös pontosságra való törekvés elhagyása esetén a $-\frac{1}{2}\mathrm{Sp}\left(\mathrm{T}^{-1}\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial q_i}\right)$ tag elhanyagolhatóságát; harmadszor, hogy lehetséges a kinetikus és potenciális energia tagok rezgési koordináták szerinti sorfejtését csupán a másodrendű tagokig figyelembe venni, valamint az is lehetséges, hogy szükség esetén a $\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial q_i}$ deriváltat állandónak vegyük, azaz a molekula egyensúlyi állapotára határozzuk meg.

3. táblázat

H_2O *és* D_2O *molekulák alaprezgéseinek, felhangjainak és kombinációs rezgéseinek számított és kísérleti frekvenciái* (cm^{-1})

Rezgési nívó	H_2O		D_2O	
	számított	mért	számított	mért
0, 1, 0	1596	1595	1181	1178
0, 2, 0	3150	3152	2339	—
1, 0, 0	3651	3657	2664	2672
0, 0, 1	3755	3756	2781	2788
0, 3, 0	4661	4667	3483	—
1, 1, 0	5232	5235	3838	—
0, 1, 1	5336	5331	3956	3957
0, 4, 0	6169	6186	4484	—
1, 2, 0	6774	6775	5004	—
0, 2, 1	6877	6872	5119	5105
2, 0, 0	7204	7201	5278	5292
1, 0, 1	7272	7250	5362	5374
0, 0, 2	7451	7445	5520	—
0, 5, 0	7754	7649	5831	—
1, 3, 0	8316	8298	6193	—
0, 3, 1	8410	8383	6296	—
2, 1, 0	8793	8762	6486	—
1, 1, 1	8860	8808	6571	—
0, 1, 2	9027	9000	6713	—
0, 6, 0	9437	9078	7318	—
1, 4, 0	9948	9778	7479	—
0, 4, 1	9990	9859	7518	—

4. táblázat

Ammónia alaprezgéseinek, felhangjainak és kombinációs rezgéseinek számított és mért frekvenciái (cm^{-1})

Számított	Mért	Számított	Mért	Számított	Mért
926	932	2385	2384	4929	4956
961	968	2887	2895	5023	5053
1598	1597	3193	3217	6575	6608
1608	1627	3324	3337	6687	6700
1875	1910	3420	3444	6825	6850

Ezekkel az eredményekkel az energiaszintek 5—6 kvantumszámig számolhatók. A kvantumszámok további növelése nemcsak a számolás bonyolultságát fokozza, hanem szükségessé teszi a potenciálfüggvény egyszerűsítését. Hogy melyik irányba célszerű kutatni, ez ma még nem határozható meg.

Szükségesnek tartjuk megjegyezni, hogy a javasolt módszer lehetővé teszi a fordított rezgési feladat megoldását, amikor kísérleti adatokból félempirikus molekulaparamétereket határozunk meg szintén belső koordinátareprezentációban, azaz olyan típusú koordinátákban, melyben az anharmonicitásnak szemléletes fizikai értelme van. A korábbi módszerekben ezek az előnyök hiányoztak. Tekintettel arra, hogy az anharmonikus sajátfüggvények is explicite egyidejűleg meghatározhatók, úgy perspektivikusnak mutatkozik a molekulageometria rezgési átmenetek folyamán történő változásának analízise. Ez igen fontos lehet számos fotokémiai reakció menetének előrejelzéséhez.

E módszer alkalmazásának elvi kérdései megoldottak és a jelenlegi feladat a speciális számítógépes programok létrehozása. Több számítástechnikai nehézséggel kell számolnunk, mint. pl. igen nagy, több ezred rendű mátrixok diagonizálásával.

Meg kívánjuk jegyezni, hogy a módszer különösen azokban az esetekben kényelmes, amikor kísérleti alapként argon mátrixban vagy folyékony gázokban felvett infravörös színképeket használunk, és a kísérleti körülmények biztosítják a molekulák rotációjának kizárását. Ezek a kísérleti adatok a legjobban gyümölcsöztethetők a rezgési anharmonicitás tanulmányozásakor, mivel lehetővé teszik a rotációs-vibrációs kölcsönhatás elhanyagolását és ezáltal megszabadulunk a forgó koordinátarendszer bevezetésével járó komplikációktól és számos más tényező figyelembevételétől, amelyek hatványozottan növelik a számítási problémákat.

Abszorpciós és emissziós elektrongerjesztési sávok rezgési finomszerkezetének számítása

A különböző rezgési állapotok elméleti analízisének általános feladatához tartozik a rezgési elektrongerjesztési folyamatok sávkontúrjainak számítása is. Az elméleti módszerek fejlesztése útján interpretálhatók meggyőzően ezek a színképek, és ezáltal a bonyolult vegyületek alap és gerjesztett állapotban levő szerkezetétől nyerhetünk hasznos információkat.

Ismeretes, hogy a rezgési-elektronátmenetek intenzitás-eloszlása határozza meg az UV-színkép kontúrját, amely a következő mátrix-elemmel fejezhető ki:

$$\mu''^{,\prime} = \int \psi''_e \hat{\mu} \psi'_e \, d\tau \int \psi''_v \psi'_v \, dQ + \sum_k \int \frac{\partial \psi''_e}{\partial Q_k} \hat{\mu} \psi'_e \, d\tau \int \psi''_v Q_k \psi'_v \, dQ \qquad (2)$$

ahol ψ''_e és ψ'_e a kombinálódó állapotok elektronfüggvényei, a molekula egyensúlyi geometriájára számolva; a $\int \frac{\partial \psi''_e}{\partial Q_k} \hat{\mu} \psi'_e \, d\tau$ rezgési-elektrongerjesztési kölcsönhatási tagok; ψ''_v és ψ'_v rezgési sajátfüggvények a két elektronállapotban és Q_k az alapállapot normálkoordinátái. A (2) kifejezés adiabatikus közelítésének felel meg és a gerjesztett állapot elektron hullámfüggvényeinek a magkoordinátáktól való lineáris összefüggését veszi csupán figyelembe. Magasabb szintű közelítés esetében

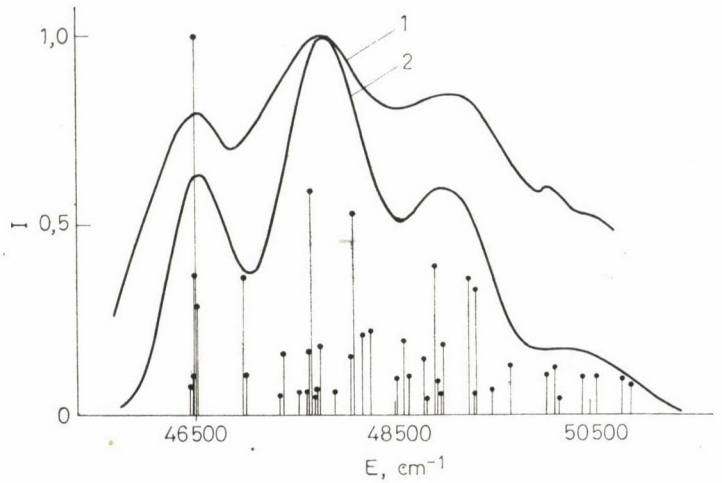
$$\int \psi''_v \, Q_k Q_h \psi'_v \, dQ$$

típusú és más integrálok is megjelennek.

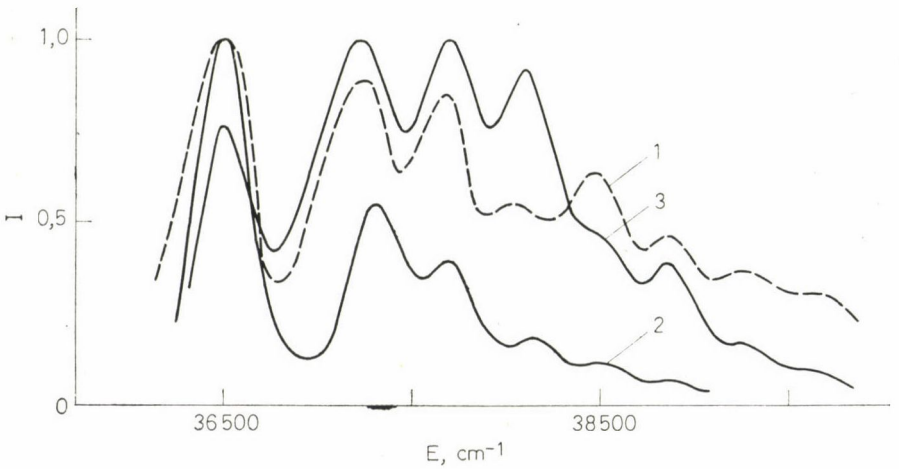
A számítások elvégzésekor meg kell oldani a tisztán elektrongerjesztési feladatot és ki kell számítani a $\int \psi''_v \psi'_v \, dQ$ többdimenziós Franck—Condon, a $\int \psi''_v Q_k \psi'_v \, dQ$ Herzberg—Teller és más integrálokat, valamint a vibron kölcsönhatás mátrixelemeit.

A (2) kifejezés már az 1930-as évek óta ismeretes, de bonyolult molekulák számítása nem valósulhatott meg, mindenekelőtt az integrálok megbízható és a gyakorlatban ténylegesen felhasználható számítási módszereinek hiányában. Az utóbbi években ezen a területen is jelentős fejlődés történt, ami lehetővé tette az elnyelési sávok intenzitás-eloszlásának meghatározását és a bonyolult molekulák elektrongerjesztési színképeinek részletes tanulmányozását. Az általános feladatban előforduló különböző típusú integrálok megoldására számos példát dolgoztunk ki. A fenti típusú többdimenziós integrálok kiszámításának legegyszerűbb és leghatékonyabb módszerének adódott a Gauss-függvények és a harmonikus oszcillátor egyszerű integráljainak az összegezése. Módszerünk az egydimenziós harmonikus oszcillátor függvényét a Gauss-kitevők összegének tekinti. Ezekhez a műveletekhez szükséges mini-

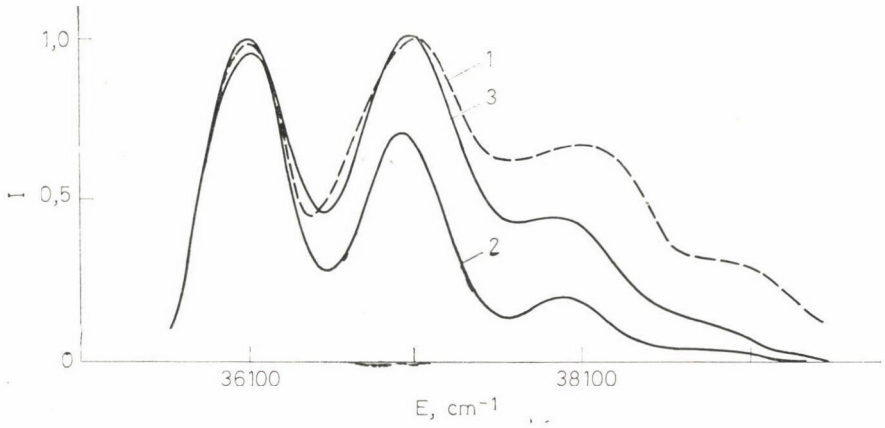
mális Gauss-kitevők számát v + 1 határozza meg, ahol v a rezgési kvantumszám. A számítási módszer — közelítő jellege ellenére — már minimális számú Gauss-összetevők figyelembevételével a végeredmény 1%-nál jobb pontosságát biztosítja. A gerjesztett elektronállapot potenciálfelületeinek paramétereit a szokásos kvantumkémiai módszerekkel számított sűrűség mátrix elemek és a kötéshosszak és vegyérték erőállandók közötti félempirikus



9. ábra. Butadién molekula mért (1) és számított (2) rezgési-elektrongerjesztési színképe. Számítások Franck—Condon közelítésben készültek. Hőmérséklet 195 K. A függőleges vonalak a rezgési komponensek helyét és relatív integrális intenzitásait ábrázolják. Egységnek a 0—0 átmenet felel meg



10. ábra. Paraxilol mért (1) és számított (2, 3) UV színképe. Hőmérséklet 300 K. (2) Franck—Condon közelítés (3) Herzberg—Teller közelítés



11. ábra. Benzonitril mért (1) és számított (2,3) UV színképe. Hőmérséklet 300 K. (2) Franck—Condon közelítés (3) Herzberg—Teller közelítés

összefüggések alapján becsültük meg. Extra félempirikus paraméter az elektronátmenetek egy rezgési komponenséhez tartozó sáv félérték szélessége. A fentiek alapján számolt színképek jól egyeznek a kísérleti sávokkal. Az eredmények vitathatatlanul alkalmasak a színképi sajátosságok teljes interpretációjára.

Ezeket az UV-színképeket szemléltetik a 9—11. ábrák.

Számítástechnika fejlődése

A többatomos molekulák, polimerek és kristályok rezgési spektroszkópiai elméletének fejlődésével együtt jelentős előrelépés történt a gyakorlati spektroszkópiai kutatások területén, a korszerű és kényelmesen használható program-rendszerek kidolgozásában is.

Három nagyteljesítményű komplex programot dolgoztunk ki [8—10] algol és fortran nyelveken, melyek lehetővé teszik bármely molekula rezgési és rezgési-elektrongerjesztési színképének elméleti számítását 100 atomos molekulák méretéig (ha legalább valamilyen alacsony szimmetriaeleme van a molekulának). Lehetőség van az egyes könyvtári szubrutinok használatára is. Jövőbeni feladatunk a program-rendszer kiterjesztése polimerek és kristályok rezgéseinek számítására és olyan egységes program-komplexum létrehozása, mely megfelelő kiinduló adatok alapján a kis- és nagymolekulák, valamint a polimerek és kristályok rezgéselméletével kapcsolatos valamennyi számítás elvégzésére alkalmas, beleértve az infravörös és Raman-színképi görbék szimulálását gráfplottereken vagy video display-eken való megjelenítéssel.

Polimerek infravörös színképeinek számítása

Bonyolult molekuláris rendszerek rezgéselmélete számítástechnikai módszereinek fejlesztéséről beszélve, nem lehet megfeledkezni azokról az eredményekről, melyek a polimerek és polimer kristályok rezgéseinek elmélete területén történtek. Számos új tudományos eredmény (lásd [11, 12] irodalomjegyzékét) ellenére korábban nem alakult ki a gyakorlatban kényelmes és univerzális számítási módszer a polimerek és bonyolult szerkezetű polimer kristályok színképeinek számítása területén, különösen a vég-effektusok figyelembevételével. Ennek tulajdonítható, hogy a polimerek színképeinek interpretálását szolgáló elméleti módszerek alkalmazhatóságának lehetősége lényegesen szűkebb volt, mint a kis és közepes molekulák hasonló számítási lehetőségei. Ezek a nehézségek jelentősen visszatartották a polimerek infravörös spektroszkópiájának fejlődését és csak igen egyszerű feladatok megoldása volt lehetséges. Ezért tetszőleges szerkezetű polimerek és polimer kristályok infravörös színképének általános elméletét dolgoztuk ki [13], mely figyelembe veszi a szabályos periodikus és a rácshibás szerkezeteket is. A kidolgozott elmélet sajátosságai közé tartozik, hogy közvetlenül a kis molekulák rezgéselméletére támaszkodik, szervesen kapcsolódik ahhoz és az elmélet logikus kiterjesztését jelenti szerkezeti periodicitást mutató rendszerekre. Felhasználjuk azt a lehetőséget, hogy a polimer rendszerek periodikus szerkezete matematikailag tükröződik a Q és az F mátrixok sajátos periodikus felépítésében. Ilyen szerkezetű mátrixok esetében a Croneker szorzási sajátosságok adta lehetőségeket felhasználva tetszőleges rendű mátrixok diagonalizálását tudjuk elvégezni két lépésben, először nulladrendben, majd első közelítésben.

Egydimenziós lánc esetén a nulladrendű közelítés N számú mátrixpárok diagonalizálásához vezet, mely mátrixok egyszerű szerkezetűek:

$$\mathrm{T_S} = \mathrm{T}(\vartheta + \tilde{\vartheta}) \cos \frac{\mathrm{S}\pi}{\mathrm{N}+1},$$

$$\mathrm{U_S} = \mathrm{U} + (\mathrm{W} + \tilde{\mathrm{W}}) \cos \frac{\mathrm{S}\pi}{\mathrm{N}+1} \qquad \mathrm{S} = 1, 2, \ldots, \mathrm{N}$$

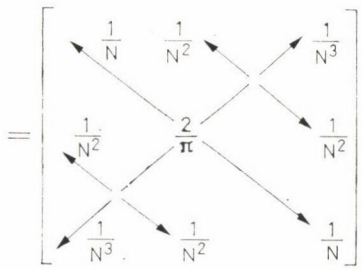
N — pedig a láncban levő periodikus szerkezeti egységek száma.

A T mátrix az egy szerkezeti egységre vonatkozó kinetikus energia szimmetrikus mátrixa; ϑ a két szomszédos szerkezeti egység közötti kölcsönhatási elemeket tartalmazó kvadratikus mátrix; S — kvantumszám jellegű index, amely arra jellemző, hogy a normálrezgések félhullámának száma hányszor tölti be az N egységből álló láncot. Az U és W erőállandóknak a T és ϑ mátrixokhoz analóg szerkezetű mátrixai. A nulladrendű közelítésben a kristályok sajátrezgéseinek meghatározása az alábbi mátrix diagonalizálásához vezet:

$$^{T}S^{(N)}, S^{(M)}, S^{(L)} = T + (\vartheta_{n+1,m,l} + \tilde{\vartheta}_{n+1,m,l}) \cos \frac{S^{(N)}\pi}{N+1} +$$

$$+ \vartheta_{n,m+1,l} + \tilde{\vartheta}_{n,m+1,l}) \cos \frac{S^{(M)}\pi}{M+1} + (\vartheta_{n,m.+1} + \tilde{\vartheta}_{n,m,l+1}) \cos \frac{S^{(L)}\pi}{L+1}$$

(a magasabbrendű tagok elhanyagolhatóan kis értékűek). A fenti mátrixok a kristályszerkezet három irányában a lánc, a réteg és a rétegre merőleges irányokban definiált $S^{(N)}$, $S^{(M)}$ és $S^{(L)}$ három indextől függenek. A ϑ_{n+1}, m, l,



12. ábra. Γ mátrix elemeinek változása a központtól a perifériákig. N — a polimer periodikus részében található szerkezeti egységek száma

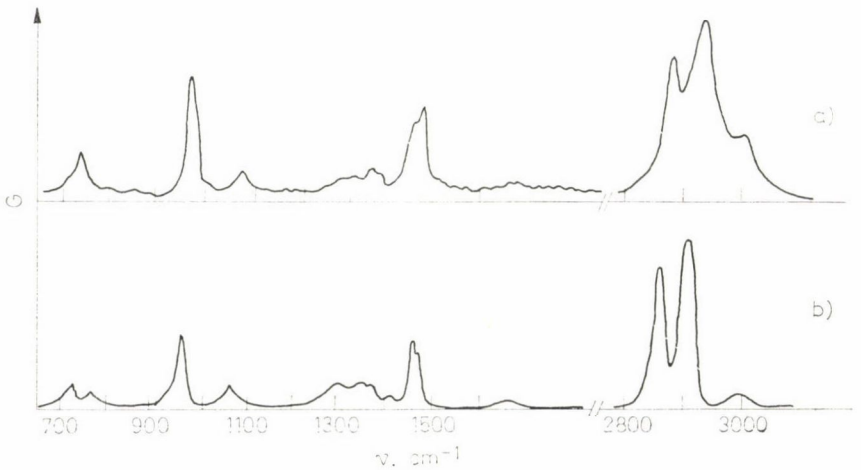
és a többi szubmátrixok egy adott egységének a szomszédosokkal való kölcsönhatásait fejezik ki.

Az első közelítés alkalmával figyelembe vesszük a korábban elhanyagolt tagokat, amelyek egy dimenziós szerkezet esetén $\Gamma x(\vartheta - \tilde{\vartheta})$ alakúak. A Γ mátrix elemei sajátos tulajdonságokkal rendelkeznek és a mátrix közepétől számolva csökkenő tendenciát mutatnak (lásd 12. ábrát).

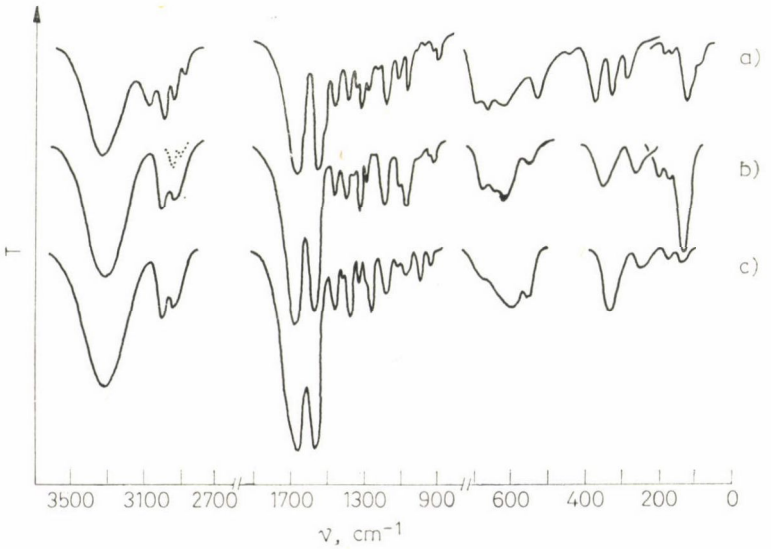
A Γ mátrix tulajdonságai következtében számos konkrét feladat esetében már a nulladrendű közelítés olyan jó eredményeket ad, hogy az elsőrendű közelítés feleslegessé válik. Ez a sajátosság annál könnyebben teljesül, minél több szabadsági fokkal rendelkeznek az egyes ismétlődő szerkezeti egységek a polimer láncban vagy a kristályban.

A perturbációs elmélet alkalmazásával nyomon tudjuk követni a polimer vagy a kristály periodikusan ismétlődő csoportjától szerkezetükben eltérő láncvégi vagy felületi tagok effektusait. A vég-csoportok hatása szétterjed a lánc valamennyi normálrezgésére a $\sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{S\pi}{N+1}$ koefficiens arányában. A periódikusan ismétlődő tagok bizonyos számán túl a vég-csoport hatása már elhanyagolható. Tekintettel arra, hogy ezek a rezgések eltérő intenzitásúak az infravörös színképben, úgy egy bizonyos N-érték után a nem-periodikus tagoknak a polimer, ill. kristályos minta színképében egy additív jellegű korrekciójáról beszélhetünk.

A periodikusan rendezett rendszerek rezgéseinek a fentiek alapján történő vizsgálata útján módunkban áll egyszerű kifejezéseket nyerni az elnyelési színképek intenzitásainak meghatározására. Az utóbb időben sikerült megbecsülnünk az anharmonicitás hatását a polimer rezgésekre és meg tudtuk határozni a felharmonikus és kombinációs sávok infravörös színképben való megjelenésének alapvető törvényszerűségeit [14]. Az anharmonicitás vizs-



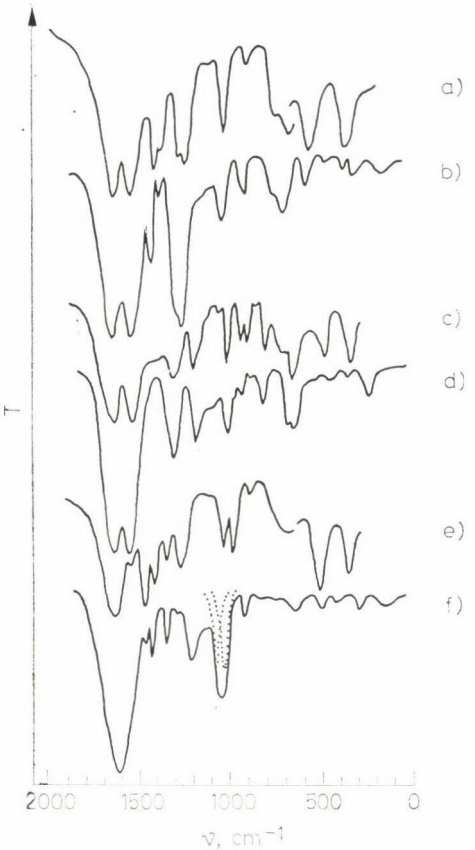
13. ábra. Transz-polioktenamer mért (a) és számított (b) infravörös színképe



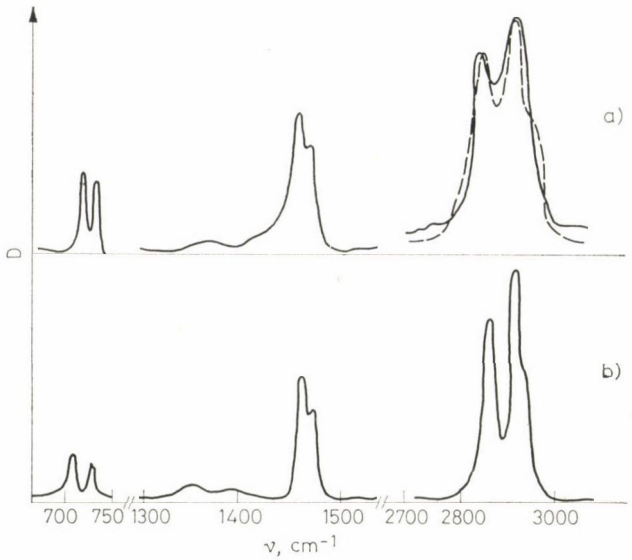
14. ábra. Poli-l-alanin mért (a) és számított (b, c) infravörös színképe. A (b) színkép az α-spirál és a (c) színkép a β-spirál szerkezetnek felel meg

gálata azt eredményezte, hogy a hatása analóg az izolált molekuláknál tapasztalt effektusokkal, azaz a szerkezeti periodicitás nem vezet újabb korrekciókhoz. Igazoltuk azt is, hogy az elektronállapotok ismert elmélete szintén alkalmazható polimerekre és kristályokra [15].

A kidolgozott elmélet alapján elsőként számítottuk ki több polimer és polietilén kristály infravörös színképét, azaz nemcsak a rezgési frekvenciákat, hanem az intenzitásokat is, így az eredmények közvetlenül összehasonlíthatók a kísérleti színképekkel. Ezek a típusú számítások igen fontosak a polimerek infravörös színképének tanulmányozásakor. A legintenzívebb sávok, a várakozásnak megfelelően, szabályos alakú egyes sávoknak látszanak, holott a valóságban több intenzív rezgés egybeeséséből összegeződnek. Ezért az ilyan bonyolult sávok interpretációját nem végezhetjük el az izolált molekuláknál használatos elvek alapján, ahol általában egy sáv csak egyetlen normálrezgéshez tartozik és egy adott rezgési formával jellemezhető. A sávok



15. ábra. Poliglicin α-spirál kísérleti (a, c, e) és számított (b, d, f) infravörös színképei. (a, b); (c, d) a c-deuterált és (e, f) N-deuterált változat



16. ábra. Kristályos polietilén kísérleti (a) és elméleti (b) infravörös színképe

nagyszámú átfedése a polimerek esetében nem teszi lehetővé a szokásos hozzárendelést, hanem a sávoknak részletesebb jellemzése szükséges.

A kis molekulák esetében meghatározott empirikus paraméterek (az egyes kötések és csoportok erőállandói és elektrooptikai paraméterei) felhasználhatók a hosszú láncok rezgéseinek számításakor, és ezek a sajátosságok érvényesek jelentős konjugáció esetén is. Mindez lehetővé teszi a polimerek színképeinek megjóslását, akkor, ha előzetesen tanulmányozzuk a monomereket, dimereket és trimereket. Ma már az a felfogás természetesnek tűnik, hogy a kémiai kötések sajátosságait inkább a közvetlen környezetből határozzák meg, melyre kevésbé fejtik ki hatásukat a molekula vagy polimer távoleső szerkezeti egységei. Ugyanakkor célszerű megjegyezni, hogy a kis molekulák félempirikus paramétereinek polimerekhez való adaptációja még egyáltalán nem látszott triviálisnak akkor, amikor e számítások elkezdődtek. Az egyszerű szintetikus polimerek mellett számításokat végeztünk biopolimerek pl. poli-l-alanin és a poliglicinek esetében is. Az elmélet alkalmazhatóságát ezek a polimerek is igazolták. Polimerek infravörös színképének számítási eredményeit illusztrálják a 13—16. ábrák.

Következtetések

A közöltek alapján minden alap megvan arra, hogy kijelenthessük azt a tényt, miszerint a molekulák rezgési színképeinek elmélete új elvekkel és módszerekkel gazdagodik, egyre magasabb szintre kerül, aminek következtében számos alkalmazott kutatás hasznos munkaeszközévé válik.

Sajnos még nem igazolódtak be azok az optimista remények, hogy a kvantumkémiai számítások alkalmasakká váljanak erőállandók, anharmonikus konstansok, kötésmomentumok és kötés-polarizálhatósági tenzorok, valamint ezeknek a belső koordináták szerinti deriváltjainak stb. tömeges, gyakorlati meghatározására. Igaz, hogy számos esetben kvantumkémiai módszerekkel jó eredmények születtek, de a számításokban szerzett jelentős tapasztalatok azt látszanak igazolni, hogy a közeli jövőben nem számíthatunk gyakorlati és gazdasági szempontból kielégítő kvantumkémiai módszerre a molekulák spektroszkópiai paramétereinek számítására. Legjobb esetben csak olyan nulladrendű közelítéseket kapunk az erőállandókra és elektrooptikai paraméterekre, melyeket a szokásos módon tovább kell finomítani. Így a félempirikus módszerek a korábbi évekhez hasonlóan a gyakorlati spektroszkópiai számítások alapvető eszközei maradnak, különösen bonyolult rendszerek esetében. Ezért még fokozottabban aktuálissá válik a molekuláris paraméterek átvizsgálása és további felhalmozása, a legjellemzőbb molekulafragmensek kiválasztása különböző homológ sorok esetében, azzal a céllal, hogy a spektroszkópiai elemekből egy speciális számítógépes könyvtárt hozhassunk létre. Csak egy ilyen jellegű könyvtárra, mint bázisra támaszkodó korszerű programrendszer segítségével válhatnak az anyagszerkezet kutatással kapcsolatos legkülönbözőbb elméleti és gyakorlati feladatok megoldásában igen hasznos és nélkülözhetetlen eszközökké.

Alapvető feladatnak tekinthetjük a rezgések anharmonikusan alízisének problémáját és a többatomos molekulák potenciálfelületeit determináló paraméterek meghatározását, mely irányokra célszerűnek látszik az elméleti szakemberek figyelmét koncentrálni. Ezeken a területeken a molekulaspektroszkópia még hosszú ideig versenyképesnek ígérkezik a munkaigényes és nagyvolumenű kvantummechanikai számításokkal, mely számítások nem biztatnak, még a kissé bonyolult molekulák esetében sem, a potenciálfelület kielégítő meghatározásával, legalábbis az elkövetkezendő évtizedben. Ezeknek a potenciálfelületeknek az ismerete szükségszerű mind a reakciókinetika számos feladatának megoldásához, a kémiai reakciók mechanizmusának tanulmányozásához, mind a nem lineáris optikával kapcsolatos kérdések kidolgozásához és a gyorsan fejlődő lézer-spektroszkópia eredményeinek az anyagszerkezet kutatásban való felhasználásához. Ezekben az irányokban egész sor rendkívül bonyolult számítástechnikai nehézséget kell megoldani, bár jelentős sikerekre számíthatunk a jövőben.

Bizonyos megtorpanás tapasztalható a Raman-színképek intenzitásával foglalkozó számítási módszerek kutatása területén. A Raman-színképek intenzitásával kapcsolatos számos fizikai probléma megértése területén történt sikerek ellenére az elmélet nem jutott tovább, a gyakorlati számításokra szinte alkalmatlan általános formulák leírásánál. A Raman-színképek sávintenzitásának mennyiségi számítására feltehetően egyetlen reális módszer

jelenleg a félempirikus vegyérték-optikai elmélet, azon hiányosságával együtt, hogy igen nagyszámú paraméter ismerete szükséges.

Befejezésül célszerűnek látszik az alábbiakat közzétenni. Annak ellenére, hogy a bonyolult molekuláris rendszerek színképeinek számítási módszerei területén vitathatatlan eredmények születtek, melyeket a szerző a konkrét példákkal szeretett volna illusztrálni, mégis hiányérzetei vannak. Jelenleg a számítások pontossága gyakorlatilag az 1950-es évek kísérleti színovalának felel meg. Természetesen ezek alapján is számos fontos és érdekes spektroszkópiai feladatot lehet megoldani. Nem szabad megfeledkezni ugyanakkor arról, hogy a lézer-spektroszkópiai módszerek bevezetése olyan körülményeket teremtett, amikor a kísérleti lehetőségek színvonala jelentősen megelőzi az elméleti számítások lehetőségeit. A spektroszkópiai módszerekkel történő anyagszerkezet kutatásban a fordított spektroszkópiai feladat, a kísérleti adatokból a szerkezeti paraméterek meghatározása a központi probléma, ami megköveteli, hogy a számítás a kísérlettel egyenlő értékű legyen. Sajnos, meg kell állapítanunk, hogy az egész világon a molekulaspektroszkópiával kapcsolatos elmélet, a számítástechnikai algoritmusok és programok fejlesztésére és kutatására nem fordítanak kellő figyelmet. Abban az esetben, ha ezek az állapotok döntően nem változnak meg, úgy az egyre újabb kísérleti lehetőségek, pl. a lézertechnika alkalmazásának eredményei még sokáig a molekulák, polimerek és kristályok szerkezetkutatásával foglalkozó szakemberek számára felhasználhatatlan kísérleti adatok maradnak.

Összefoglaló

A szerző által bevezetett elektrooptikai paraméterek, valamint a kísérleti sáv félérték szélességek felhasználásával az infravörös és a Raman színképek szimulálására alkalmas elméleti módszert dolgozott ki. A sajátrezgések intenzitás-elméletét kiterjesztette az elektrongerjesztési színképek rezgési finomszerkezetének, valamint a polimerek infravörös intenzitásának számítására. Sajátos módszert javasolt a rezgések anharmonicitásának számítására, mely számításokat polimerek sajátrezgéseire is alkalmazott. A kísérleti spektroszkópia rohamos fejlődése mögött jelentősen elmarad az elmélet, mely jelenség komoly gondot jelenthet a molekulaspektroszkópia egészének fejlődésében.

Summary

A theoretical method has been developed using electrooptical parameters introduced by the author and the experimental band half-width for the simulation of infrared and Raman spectra. The intensity theory of fundamental vibrations was adopted to the vibrational fine structure of electronic spectra and to the calculation of infrared band intensities of polymers as well. A specific method was proposed for the calculation of anharmonic vibrations, which was adopted to the fundamental vibrations of polymers. The theoretical investigations remain far behind as compared to the intensive progress of experimental spectroscopy which might cause considerable problems in the progress of molecular spectroscopy as a whole.

IRODALOM

1. GRIBOV L. A.: Teorija intenszivnosztyej v infrakrasznüh szpektrah mnogoatomnüh molekul. Moszkva, Izd. A. N. Sz. Sz. Sz. R., 1963.
2. VOLKENSTEIN M. V., GRIBOV L. A., ELJASEVICS, SZTYEPANOV B. I.: Kolebanija molekul, izd. 3., Moszkva, Nauka, 1972.
3. GRIBOV L. A., TODOROVSZKI A. T., GYEMENTYEV V. A.: J. Mol. Struct., **50,** 389 (1978).
4. GWIBOV L. A.: J. Mol. Struct. **22,** 353, (1974).
5. GRIBOV L. A.: Opt. i Spektr., **31,** 842 (1971).
6. GRIBOV L. A., HOVRIN G. B.: Dokladü A. N. Sz. Sz. Sz. R., **217,** 307 (1974).
7. GRIBOV L. A., PROKOFJEV N. I.: Opt. i Spektr., **44,** 1032 (1978).
8. GRIBOV L. A., GYEMENTYEV A. A., SZMIRNOV V. I.: Programmü dlja paszcsota kolebanij molekul, Dep. VINITI, № 4018—76.
9. GYEMENTYEV V. A., SZMIRNOV V. I., GRIBOV L. A.: FORTRAN-programmü dlja raszcsota kolebanij molekul, Dep. FINITI, № 4018—76.
10. BARANOV V. I., GRIBOV L. A.: Algoritmü i programmü vücsiszlenija kolebatyelnoj sztrukturü v elektronnokolebatyelnüh szpektrah, Dep. VINITI, № 2521—78.
11. ZBINDEN R.: Infrared Spectroscopy of High Polymers, Acad. Press., N. Y.-L., (1964).
12. DEHANT I., DANC R., KIMMEZ V., SMOLKE R.: Infrared Spectroscopy of Polymers.
13. GRIBOV L. A.: Teorija infrakrasznüh szpektrov polimerov, Moszkva, Nauka, (1977).
14. GRIBOV L. A., PROKOFJEVA N. I.: Opt. i Spektr., **39,** 497 (1975).
15. GRIBOV L. A.: Opt. i Spektr., **42,** 295 (1977).

Fordította:
MINK JÁNOS

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 185—199

BORÍTOTTSÁG HATÁSA ALKÁNOK FÉMFELÜLETEN TÖRTÉNŐ ADSZORPCIÓJÁNAK SEBESSÉGÉRE*

ALFRED FRENNET

(Laboratorie de catalyse FNRS Ecole Militaire—Bruxelles — Belgium)

Érkezett 1979. április 2-án

Bevezetés

Alkánok fémeken lejátszódó heterogén katalitikus reakcióját (mint pl. hidrogenolízis, izomerizáció, csere) a hidrogén nyomás növelése általában inhibiálja. Ez az inhibíciós hatás azzal magyarázható, hogy az aktív felületi intermedierhez vezető felületi szénhidrogén gyökök hidrogén tartalma változik a hidrogén nyomásával. E modell szerint sok esetben az aktív felületi gyök hidrogéntartalmának 0-vá kell válni, azaz a felületen teljesen dehidrogénezett szénváznak kell maradnia [1, 2] ahhoz, hogy a reakció kinetikáját értelmezni lehessen.

Továbbá, a reakció kinetikai egyenletének leírásában Langmuir-típusú hidrogén adszorpciós izotermát tételeznek fel. Másrészről azonban, amikor az izotermát kísérletileg meghatározzák, a hidrogén adszorpció általában nem írható le ilyen egyszerű izotermával, hanem csak sokkal bonyolultabb olyan egyenletekkel, amelyekben az adszorpciós hőnek a borítottsággal történő változása is szerepet játszik. Ez azt jelenti, hogy a Langmuir izoterma használatával a hidrogén nyomásának a hatása, valamint a dehidrogéneződés foka között megállapított összefüggés nem írhatja le a hidrogénnyomás függést a teljes nyomástartományban, minthogy az adszorpciós együttható állandó. A Θ_H-nak a hidrogénnyomástól való függése kisebb, mint amelyet a Langmuir izoterma megenged, ami azt jelenti, hogy a dehidrogéneződés mértékének nagyobbnak kellene lenni annál az értéknél, amelyet a kiindulási szénhidrogén molekula hidrogéntartalma megenged.

Ez vezetett bennünket, hogy a könnyű szénhidrogének és deutérium közötti izotópcsere reakcióra jellemző hidrogén inhibíciós hatás analíziséből kiindulva a fenti jelenségre a hidrogén inhibíció egy más értelmezését adjuk meg [3—5].

Igen lényeges emlékeznünk arra, hogy az izotópcsere sebességének mérésénél az egész rendszer kémiai egyensúlyban van, kivéve az izotópeloszlást. Ez azt jelenti, hogy ilyen heterogén katalitikus cserereakcióknál adszorpciós—deszorpciós egyensúlynak a rendszer összes molekulafajtájára be kell állni.

Előadva a Reakciókinetika- és Katalízis Munkabizottság 1978. szeptemberi ülésén.

A csere sebessége, R_e, kiszámítható a deuterált szénhidrogén molekulák gázfázisban történő megjelenésének sebességéből. Ez azt jelenti, hogy a csere sebessége egyenlő a deszorpció sebességével, R_d-vel. Mihelyt adszorpciós-deszorpciós egyensúly beáll a szénhidrogénre nézve, a csere sebessége azonossá válik az adszorpciós sebességgel, R_a-val. Így tehát a cserét úgy tekinthetjük, mint egy eszközt, amellyel adszorpciós-deszorpciós egyensúlynál az adszorpció sebessége mérhető.

A fenti megállapítás azt is magába foglalja, hogy a cserénél megfigyelt inhibíciós hatásnak az adszorpciós sebességi egyenletben is tükröződnie kell. A csere sebessége felírható a következő klasszikus tapasztalati formulával:

$$R_e = k_e p_{HC}^{\beta_e} p_{D_2}^{\alpha_e} \qquad (1)$$

ahol k_e a csere sebességi állandója, p_{HC} és p_{D_2} a szénhidrogén és deutérium parciális nyomásai.

Az adszorpció sebessége viszont arányos a szénhidrogén parciális nyomásával, megszorozva az adszorpciós reakció második partnerére, azaz az adszorpciós felületre jellemző függvénnyel, f(surf.).

$$R_a = k_1 p_{HC} f(\text{surf.}). \qquad (2)$$

Amikor a felületi szénhidrogén gyökök borítottsága igen kicsi, az (1) egyenletben szereplő β reakció rend = 1. (Ez gyakran érvényesnek tekinthető könnyű szénhidrogénekre.) Minthogy $R_e = R_a$, a hidrogén nyomás függés, $p_{D_2}^{\alpha}$ felületi függvényében lesz megtalálható. Ez ugyanakkor azt is magába foglalja, hogy a hidrogén és szénhidrogén kemiszorpciójánál kompetíció alakul ki. Hasonló értelmezést adott korábban Kemball [6] és Boudart [7] is. Azt is tekintetbe kell vennünk, hogy egyetlen kemiszorbeált gyök, mind hidrogénatomokra, mind pedig szénhidrogén gyökre nézve csak egyetlen helyet igényel.

Korábban már megmutattuk, hogy a legkisebb alkán molekula, a metán kemiszorpciójánál keletkező felületi gyök kb. 7—8 hidrogén kemiszorpciós helyet foglal el [3, 8]. Kripton, ill. xenon fizikai adszorpciója segítségével mért felületet összehasonlítva a hidrogén kemiszorpciós mérésekkel az adódik, hogy a hidrogénatomok felületi helyigénye közel megegyezik a legtömöttebb kristálylap kétdimenziós rácsának felületével [9].

Mi ezért alkán kemiszorpció „aktív helye" vagy más szóval „landing site" modelljét fogjuk analizálni. Ez minden esetben nagyobb, mint a fém rácsa által definiált „potenciális" adszorpciós hely.

2. „Landing site" modell a kompetitív adszorpcióban [10]

Tekintsük most a „potenciális" adszorpciós helyekből alkotott kétdimenziós rács egyszerűsített modelljét. Természetesen e „potenciális" adszorpciós helyek téreloszlását maga a fémrács határozza meg. Azt is feltételez-

hetjük, hogy a hidrogénatomok adszorpciós helyigénye megfelel a fenti potenciális adszorpciós helyek méretének. Az összes „potenciális" adszorpciós hely *a priori* egymással, és a hidrogén vagy a szénhidrogén adszorpciójára nézve is azonos. Az „aktív" adszorpciós hely a telített szénhidrogén kemiszorpciójánál értelemszerűen Z-számú egymás melletti „potenciális" szabad hely együttesét jelenti.

Összefüggés a szabad potenciális helyek, Θ_S, a hidrogénnel borított „potenciális" adszorpciós helyek, Θ_H, és a szénhidrogén gyökökkel borított helyek, Θ_C között a következő:

$$\Theta_H + \Theta_C + \Theta_S = 1 . \tag{3}$$

Tekintsünk most két lehetséges mechanizmust az alkánok adszorpciós lépésére:

i) *disszociatív* vagy Langmuir-típusú kemiszorpciós mechanizmus

$$C_n H_{2n+2} + ZS = (C_n H_{2n+1})_a + H_a \tag{4}$$

ii) *reaktív* vagy Rideal-típusú kemiszorpciós mechanizmus

$$C_n H_{2n+2} + H_a + ZS = (C_n H_{2n+1})_a + H_2 \tag{5}$$

A disszociatív mechanizmusban a felületfüggvény a (2) egyenletben Θ_S^Z, míg a reaktív mechanizmusban ez a függvény $\Theta_H \Theta_S^Z$.

Tekintsük először azt az esetet, amikor a szénhidrogén borítottság elhanyagolható. A (3) egyenlet szerint következik, hogy

$$\Theta_S = 1 - \Theta_H \tag{6}$$

Ennek értelmében a fenti két mechanizmusra a felületfüggvény, a disszociatív mechanizmusra

$$G_D = (1 - \Theta_H)^Z \tag{7}$$

a reaktív mechanizmusra pedig

$$G_R = \Theta_H (1 - \Theta_H)^Z \tag{8}$$

Minthogy értelemszerűen a felületfüggvény összefüggésben van a megfigyelt hidrogén nyomás hatással, és mithogy a G_D és G_R güggvények csak a hidrogén nyomásától függnek, írhatjuk:

$$G_D = K_D p_{D_2}^{\alpha D} \tag{9}$$

$$G_R = K_R p_{D_2}^{\alpha R} \tag{10}$$

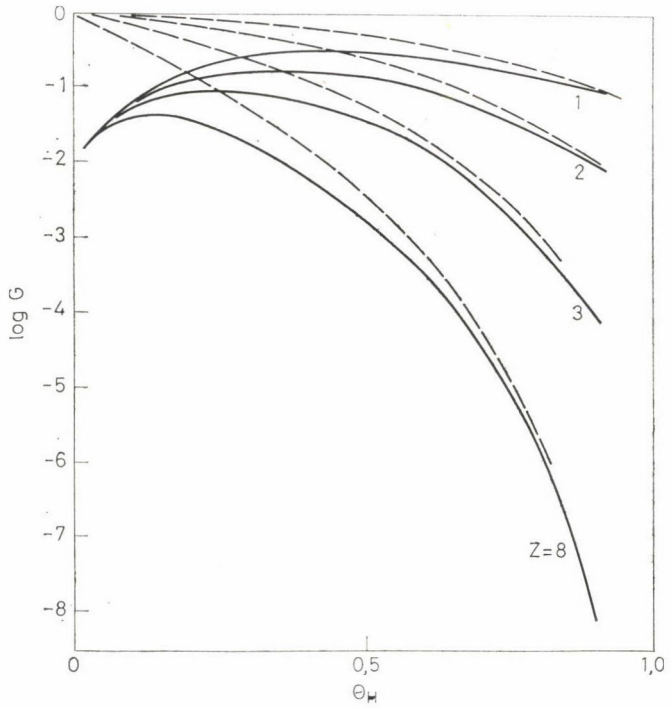
3. G_D és G_R függvények analízise

3.1. *G_D és G_R függése Θ_H-tól*

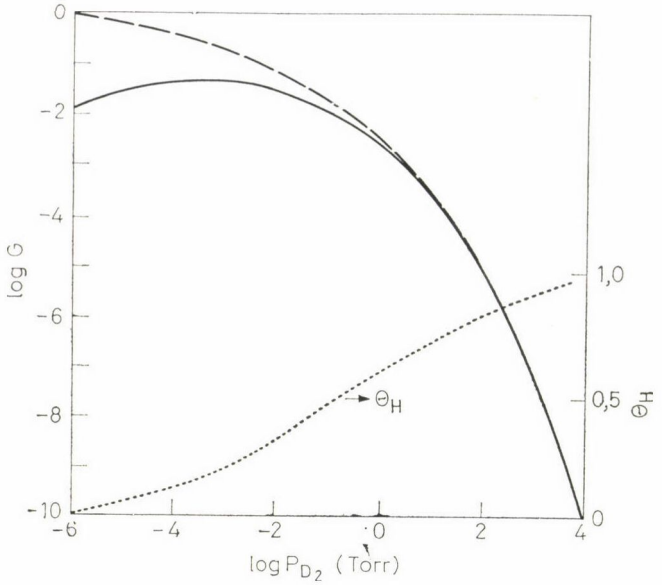
Az 1. ábrából látható, hogy igen kis Θ_H értéknél G_D egységnyi lesz és α_D közel zéro. Másrészt G_R redukálódik Θ_H-vá és α_R megközelíti a 0.5. Igen nagy borítottságnál, mind α_D és α_R-Z/2-t közelíti meg. Továbbá G_R maximumon keresztül megy, amikor is $\alpha_R = 0$ $\Theta_H = Z^Z/(Z+1)^{Z+1}$ értéknél. Ez azt jelenti, hogy $Z > 2$ esetében a hidrogénnyomás inhibiáló hatása bennfoglaltatik G_D és G_R függvényekben, ha a borítottság nem túl kicsiny.

3.2. *G_D és G_R függése a hidrogénnyomástól*

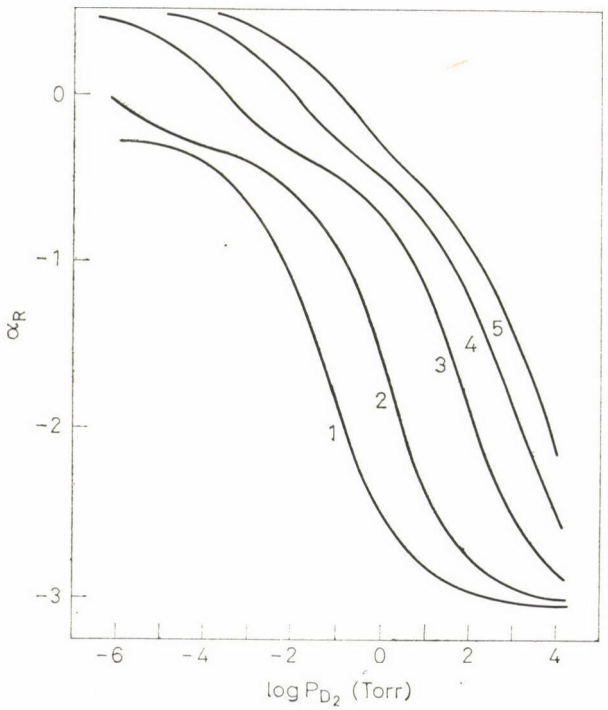
A hidrogénnyomás kvantitatív analízise érdekében Θ_H és a hidrogénnyomás közötti összefüggést szükséges ismernünk. Példaként ezen függvények értékét a hidrogén ródiumfilmen lejátszódó adszorpciós izotermájának kísérleti értékére számítottuk. A 2. ábra G_R és G_D függvények változásait mutatja be, valamint a Θ_H függését a hidrogénnyomástól. Látható, hogy 400 K hőmérsékleten — ez a hőmérséklet gyakran fordul elő ródiumon 1 Torr-tól 1 atm nyomástartományú mérésekhez — G_R és G_D függvényei teljesen azonos értéket vesznek



1. ábra. A G_R (kihúzott vonal) és G_D (szaggatott vonal) változása a hidrogénborítottság (Θ_H) függvényében, különböző Z értékeknél



2. ábra. G_R (kihúzott vonal) és G_D (szaggatott vonal) számított értékei a ródiumfilmen lejátszódó deutérium adszorpciós izotermából 400 K hőmérsékleten, Z = 6. A nyomás Torr-ban kifejezve



3. ábra. α_R kitevő számított értékei (10. egyenlet) Z = 6-nál, különböző hőmérsékleten ródiumfilmen mért deutérium izoterma alapján: (1) 250 K; (2) 300 K; (3) 400 K; (4) 500 K; (5) 600 K

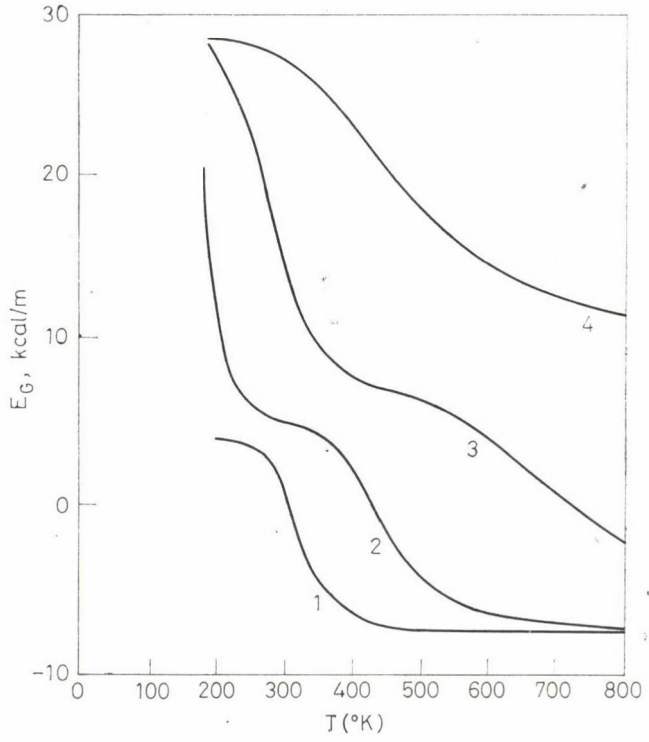
fel. Ebben a nyomástartományban e függvények mintegy 5 nagyságrendet változnak. Hasonlóan, a G függvény hidrogénnyomás függése széles tartományban változik. 6—9 közötti Z értéknél α_R és α_D negatív értékei kb. olyan értékűek, amelyet mind deutériumcsere esetében, mind etán hidrogenolízis esetében ródiumfilmen megfelelő hidrogénnyomás és hőmérséklet mellett mértek (3. ábra).

3.3. G_D *és* G_R *függése a hőmérséklettől*

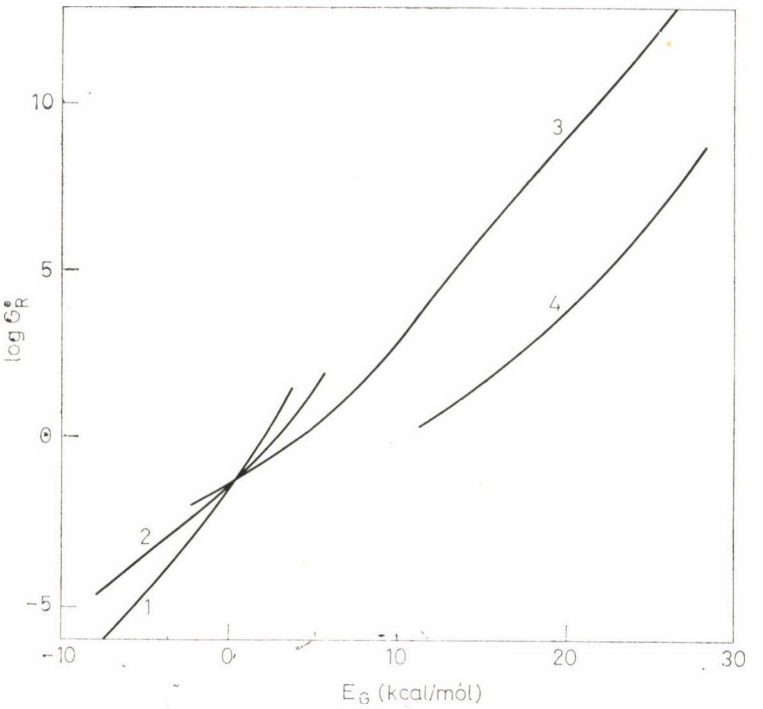
Minthogy a hidrogénborítottságot magába foglaló egyenlet a hőmérséklettől is függ, *G* is a hőmérsékletnek függvénye. A reakciósebesség hőmérsékleti függése exponenciális formában mindig kifejezhető: a megfelelő hőmérsékleti tényezők, valamint p és T szerinti változásuk összehasonlítása érdekében a függvények a következő módon fejezhetők ki:

$$G = G^0 \exp - \frac{E_G}{RT}. \qquad (11)$$

Ródiumon a leggyakrabban használt nyomás (1 Torr — 1 atm) és hőmérséklet (300 K és 600 K) tartományban a látszólagos aktiválási energia E_G 0 és 25



4. ábra. E_G változása a hőmérséklettel (mindegyik hőmérsékleten 5°-os hőmérsékletváltozásra) a (11) egyenlet szerint. A számolás Z = 6 értéknél (1) 10^{-6} Torr; (2) 10^{-3} Torr; (3) 1 Torr; (4) 10^3 Torr



5. ábra. Kompenzációs hatása a (11) egyenlet szerint, különböző nyomáson. A feltételek azonosak, mint a 4. ábrában
(1) 10^{-6} Torr; (2) 10^{-3} Torr; (3) 1 Torr; (4) 10^{3} Torr

Kcal $mól^{-1}$ között változik (4. ábra). Ez világosan azt jelenti, hogy amikor a bruttó sebességi egyenletet ez a G függvény határozza meg, az E_G hozzájárulása a kísérletileg meghatározott sebességi értékből számított aktiválási energiához jelentős lehet.

A G^0 változásai meglepően hasonlóak az E_G változásaihoz. Így például a log G^0-t ábrázolva E_G-vel szemben (5. ábra), kompenzációs hatás figyelhető meg. Megjegyzendő, hogy ezt a kompenzációs hatást azonos fémen különböző hőmérséklet mellett mért hidrogén adszorpciós izotermák sorozatán keresztül határoztuk meg. Az irodalomban leggyakrabban leírt kompenzációs hatás a preexponenciális tényező és a reakciósebesség hőmérsékleti tényezőjét adott reakcióra különböző katalizátorokon állítja összefüggésbe. Ezzel szemben az itt leírt kompenzációs hatás különböző borítottsággal rendelkező katalizátorokra vonatkozik, amely különböző hőmérsékleti feltételek eredménye. Ilyen különböző borítottságok figyelhetők meg az izotermák sorozatára, hasonlóan azokhoz, amelyeket egy fémen, de különböző hőmérsékleten kaptak, azonban nem egy adott hőmérsékletre különböző fémeken. Így a G függvény olyan kompenzációs hatást tartalmaz, amelyet legalábbis részben annak a számlájára írhatjuk, amikor különböző fémek katalitikus hatását hasonlítjuk össze [11].

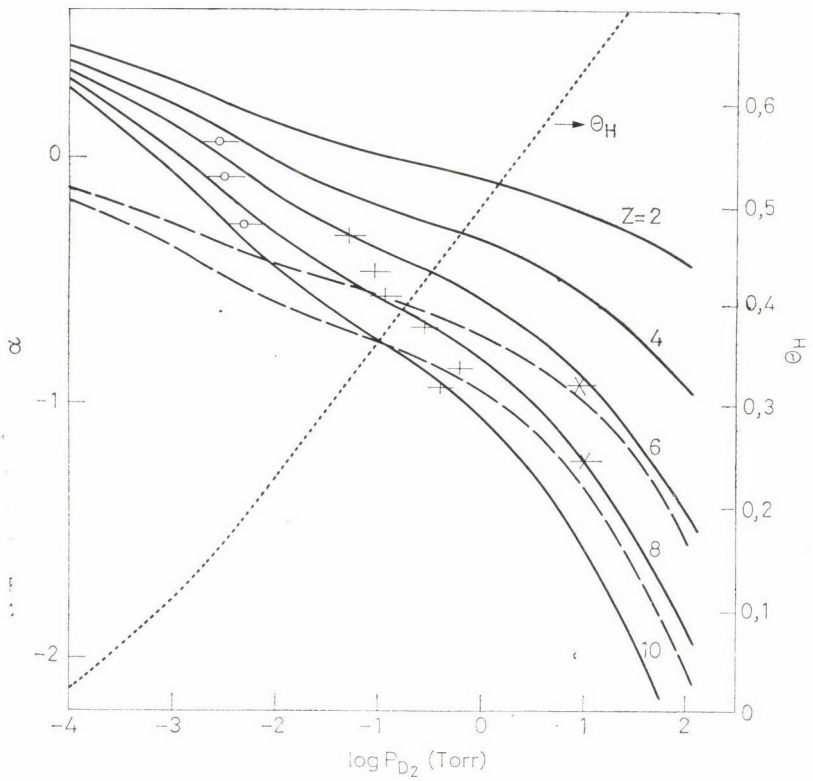
4. Kísérleti bizonyítékok

Abból a célból, hogy ellenőrizzük a fenti adszorpciós modellt, néhány feltételnek kell teljesülnie:

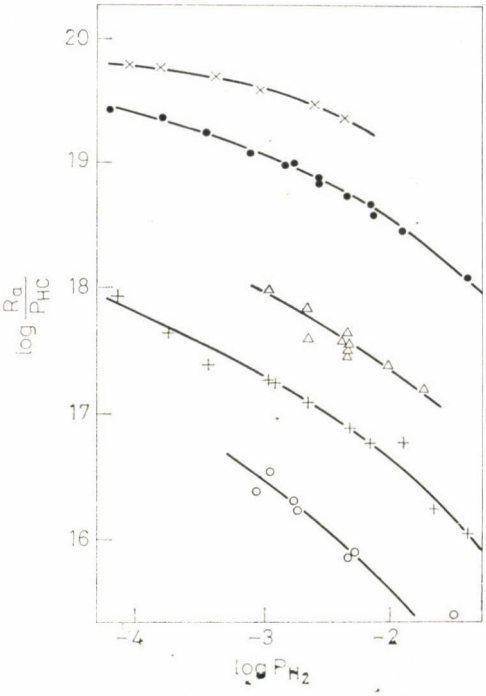
i) A fémfelületnek a priori azonosnak kell lenni: hőmérsékletprogramozott deszorpció párologtatott ródiumfilmen csak egy csúcsot mutat. Továbbá, ha az adszorpciós izoterma nem engedelmeskedik a Langmuir egyenletnek az eredmények jó egyezést mutatnak azzal a modellel, amelyekben a kölcsönhatások miatt az adszorpciós hő változik a borítottsággal. Végül azt is kimutatták, hogy ródium egykristály ugyancsak homogén viselkedést mutat [12]

ii) A hidrogén izotermákat jól kell ismernünk, különösen abban a hőmérséklet és nyomástartományban, amelyben az aktivitás mérése történik.

iii) Kísérletileg igazolnunk kell, hogy a szénhidrogén borítottság elhanyagolható mértékű. E három feltétel egyidejűleg teljesült metán és etán ródiumfilmen történő adszorpciós sebességének mérésénél.



6. ábra. 450 K hőmérsékleten az α kísérleti értékeinek összehasonlítása CH_3—D_2 izotópcserében ródiumfilmen; ×:Kembal, +: saját eredmény, ●: saját eredmény különböző Z értéknél (12) egyenlet szerint (α_R kihúzott vonal, α_D szaggatott vonal)



7. *ábra.* C_2H_6 adszorpció sebesség (R_a) változása egységnyi C_2H_6 nyomásra vonatkoztatva, a hidrogénnyomással 0 °C-on (0), 20 °C-on (+), 50 °C-on (△), 100 °C-on (●), 150 °C-on (×)

4.1. *Metán adszorpció*

Metán adszorpció sebességét CH_4-D_2 csere sebessége mérése útján határoztuk meg. Az eredmények az (1) egyenlet szerint fejezhetők ki. Kis szénhidrogén borítottságnál β_e egységnyi, ezért érdekes összehasonlítani a hidrogén nyomásfüggést α_e, a G függvény, α_R és α_D felhasználásával számított hasonló összefüggésből. A kísérleti eredmények, amelyek a hidrogén rendűségét a CH_4-D_2 cserereakcióban ródiumon az irodalomban rendelkezésünkre állnak, és a 6. ábrán ábrázoltuk együtt α_R és α_D különböző Z értékeknél számított értékeivel. Az α_e kísérleti értékei négy nagyságrend deutérium nyomástartományban megegyeznek azzal az α_R számított értékkel, amelyet $Z = 7$ felhasználásával kaptunk (6. ábra).

Az E_1 az adszorpciós lépés aktiválási energiája (2. egyenlet) E_e az (1) egyenlet szerinti cseresebesség hőmérsékleti faktora, akkor a (11) egyenletből adódik:

$$E_e = E_1 + E_G \tag{12}$$

E_e értékei a használt nyomástartománytól függően különböznek. Kemball [13] azt találta, hogy $E_e = 24$ Kcal/mól 10 Torr körüli nyomástartományban.

10^{-1} Torr nyomástartományban 18 Kcal/mól érték adódott [3, 14]. Az E_1 értékei a két tartományra 13, ill. 12 Kcal/mól^{-1}.

4.2. *Az etán adszorpciója*

Etán adszorpció sebességét igen kis szénhidrogén borítottság mellett mértük deutérium jelenlétében. Minthogy a hidrogén adszorpciós és deszorpciós sebessége több nagyságrenddel nagyobb, mint a szénhidrogén adszorpciós sebessége, feltételeztük, hogy a kezdeti kísérleti feltételeknél (ez azt jelenti, hogy a deutérium higulása hidrogénatomokkal elhanyagolható) a felületen csak deutériumatomok vannak. A szénhidrogén molekula, amely a felületen adszorbeálódott, és visszatér a gázfázisba, deuterált izomer. Az adszorpciós sebesség mérését széles nyomástartományban ($5 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-2}$ Torr) és hőmérséklettartományban (273 K és 423 K) hajtottuk végre [15]. A szénhidrogén nyomás mindig 10^{-5} Torr nagyságrendű. Az eredményeket a 7. ábrában ábrázoltuk. A hidrogén rendűség negatívabbá válik, amikor a nyomást adott hőmérsékleten növeljük, vagy amikor adott nyomáson a hőmérsékletet csökkentjük. Az értékek változnak 0 (423 K és 10^{-4} Torr H_2) —1,2 (298 K és 4×10^{-2} Torr). Hasonló módon az adszorpció sebesség hőmérsékleti tényezője 5 Kcal/mól^{-1} és 17/Kcal mól^{-1} között változik (1. táblázat). Elhanyagolható szénhidrogénborítottság esetén az adszorpció sebességét a disszociatív és reaktív adszorpciós mechanizmus szerint a következő egyenletekkel írhatjuk le:

$$\log \frac{R_a}{p_{HC}} = \log (k_1)_D + Z_D \log (1 - \theta_H) \tag{13}$$

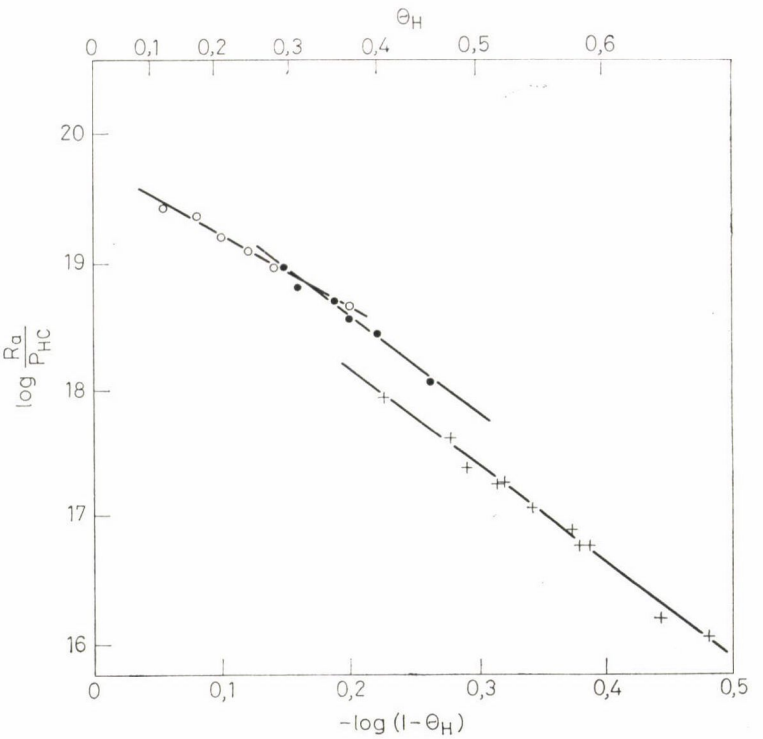
$$\log \frac{R_a}{\theta_H p_{HC}} = \log (k_1)_R + Z_R \log (1 - \theta_H). \tag{14}$$

Az etán adszorpció sebességét ábrázoltuk a (13) és (14) egyenlet szerint a 8. és 9. ábrán. Az ábrán a felső skála a hidrogénborítottság értékeit adja

1. táblázat

C_2H_6 *adszorpciós sebességének hőmérsékleti tényezői,* E_a (Kcal/mól), *különböző hidrogénnyomás és három különböző hőmérséklettartományban mérve*

p_{H_2}(Torr) \ T (°C)	0—20	20—100	100—150
10^{-2}	16.9	12.7	—
10^{-3}	15.2	10.1	7.4
10^{-4}	—	9.8	5.2



8. ábra. C_2H_6 adszorpció sebessége (13) egyenlet szerint 20 °C-on (+), 100 °C-on (●)

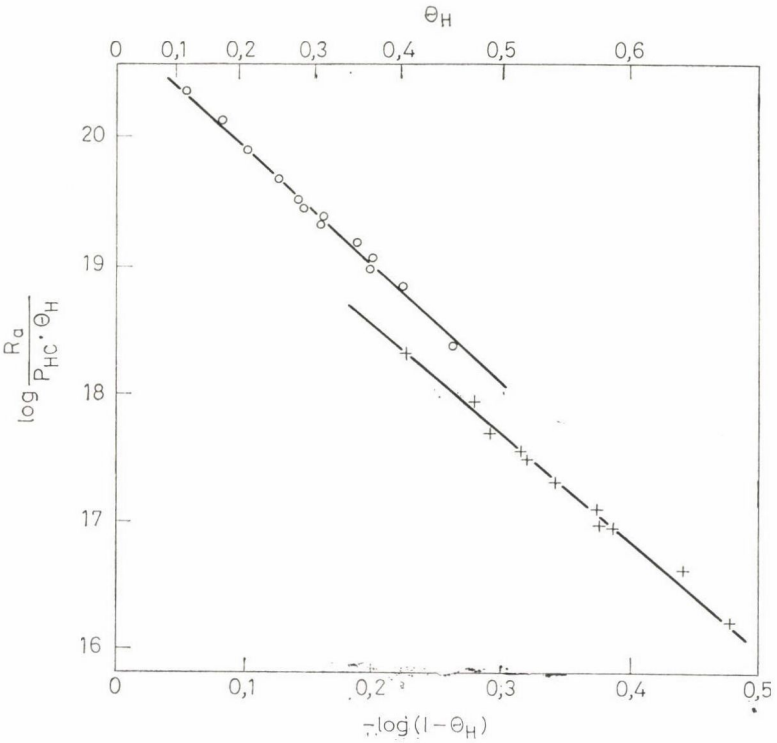
meg. Érdekes megjegyezni, hogy az egyenestől való eltérést a disszociatív típusú mechanizmusban 0—30%-os borítottság tartományban észlelhetünk, ahol a G_D és a G_R különböző lesz $Z = 8$ körüli értékek esetén.

A 2. táblázat mutatja, hogy a Z_R számított értékei függetlenek a nyomás és hőmérsékleti feltételektől. A nyomás- és hőmérséklettartomány kb. 10 és 70% közötti hidrogénborítottságot enged meg.

2. táblázat

„Potenciális" adszorpciós helyek száma különböző hőmérsékleten, amikor a kemiszorpciós lépésben egy etán molekula adszorbeálódik, disszociatív (Z_D, (6) egyenlet szerint), vagy reaktív (Z_R, (7) egyenlet szerint) mechanizmusban

T (°C)	Z_D	Z_R
0	7.3	7.4
20	8.4	7.6
50	8.0	7.5
100	8.9	7.5 ... 4.7
150	8.6	4.7



9. ábra. C_2H_6 adszorpció sebesség a (14) egyenlet szerint 20 °C-on (+) és 100 °C-on (●)

E_1 aktiválási energia 3,6 ±1 Kcal/mól^{-1}, az 5 és 17 Kcal/mól^{-1} közötti értékek változása az E_G — hidrogén — borítottságtól való függésének tulajdonítható. A fenti analízis azt mutatja, hogy az etán ródiumon történő adszorpcióját inkább a reaktív típusú mechanizmus írja le.

5. Nem-elhanyagolható szénhidrogén borítottság

Nem kívánunk itt foglalkozni a nagy szénhidrogénborítottságok esetével, amelynél már mérgező hatás is fellép. Ha a szénhidrogén borítottság, Θ_C nem túl nagy, azonban nem is elhanyagolható, már sikeresen alkalmaztuk azt a hipotézist, hogy a felületnek szénhidrogén gyökökkel nem borított része szabad fémfelületként viselkedik hidrogén kemiszorpcióban [16]. Ebből következik, hogy ha Θ_H^0 a hidrogénborítottság szénhidrogén távollétében, Θ_H borítottság felírható a következő módon:

$$\Theta_H = \Theta_H^0 (1 - \Theta_C). \tag{15}$$

Az adszorpciós sebességi egyenlet a reaktív típusú mechanizmusnál a következő:

$$R_a = k_1 p_{HC} \Theta_H^0 (1 - \Theta_H^0)^Z (1 - \Theta_C^0)^{Z+1}. \tag{16}$$

Általában Θ_C-nek a parciális nyomástól való függése felírható

$$\theta_C = K \frac{p_{HC}}{p_{H_2}^{\delta}} \tag{17}$$

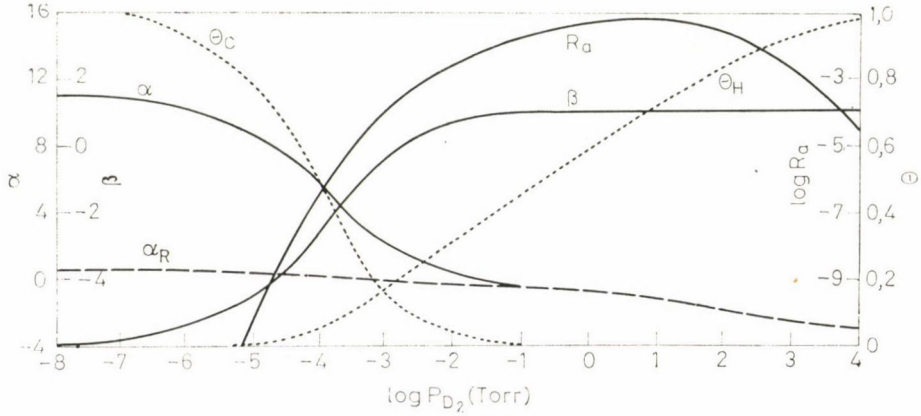
ahol δ összefüggésben van a leggyakrabban előforduló felületi gyök dehidrogénezési fokával.

Metán kemiszorpciójánál ródiumon ez az összefüggés [16]

$$\theta_C = \frac{K \theta_H^0 \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2}}{1 + K \theta_H^0 \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2}} \tag{18}$$

378 és 478 K hőmérséklet és 10^{-4} és 10^{-1} Torr között. Az adszorpció sebesség, R_a hidrogénfüggése most mindkét kifejezésben is szerepel, $\Theta_H^0 (1 - \Theta_H^0)^Z$ és $(1 - \Theta_C)^{Z+1}$. Az első tag egyenlő a G_R függvénnyel. A második kifejezés a hidrogénnyomásnak egy pozitív függését tartalmazza, melynek abszolút értéke nagyobbá válhat, mint az első tagban található negatív függés abszolút értéke, úgyhogy ennek eredményeként a hidrogénnyomás függés pozitívvá válhat. Hasonló módon, az $(1 - \Theta_C)^{Z+1}$ a szénhidrogénnyomásnak inhibiáló hatását tartalmazza.

Példaként a 10. ábrán mutatjuk be a metán adszorpcióját ródiumon. Mihelyt Θ_C már nem elhanyagolható (Θ_C 1%: $p_{D_2} = 10^{-1}$ Torr), az α hidrogén-



10. ábra. Θ_H és Θ_C hatása az adszorpció sebességére R_a, α és β reakciórendekre a (16) egyenlet szerint. T = 400 K, Z = 6, $p_{CH_4}/p_{D_2} = 1$, ródiumfilm

rend (R_a-nak a teljes hidrogénfüggése) eltér α_R-től (hidrogénfüggés Θ_H^0 $(1 - \Theta_H^0)^Z$ tagban). Hasonlóan a szénhidrogénrend, amely a szénhidrogén nyomásra jellemző, csökken. Amikor Θ_C kb. 10% ($p = 3 \times 10^{-3}$ Torr), α egy nagy pozitív értéket ér el ($\alpha > 1$) és $\beta = 0$. Emlékezzünk itt arra, hogy amikor $\beta = 1$, α mindig negatív és elérheti a $-Z2$-t.

Az α és β változásai a megfelelő hidrogén és szénhidrogén parciális nyomással megfigyelhetők könnyű szénhidrogének hidrogenolízisénél, valamint deutériumcsere reakcióinál. A (16) egyenletből megjósolható, hogy α és β változása nem független egymástól és, hogy a hidrogén nyomásfüggés kevésbé inhibiálóvá válik, amikor a szénhidrogén nyomásfüggés $+1$-ről 0-vá változik. Végül α pozitív érték is várható, amikor még mindig az adszorpciós lépés a sebességmeghatározó folyamat és hasonlóan ez a helyzet még negatív β érték esetében is. Ahhoz, hogy negatív β értéket figyeljünk meg, a reakció sebességét mérni kell tudni, sok nagyságrenddel kisebb aktivitásnál, mint amelyik a maximális adszorpciós sebességnek, R_a-nak, felel meg (10. ábra). Érdekes megjegyezni, hogy az adott példában maximális aktivitást $\beta = 1$ és $\alpha = -1$ értéknél figyelhetjük meg, amely megfelel annak a rendnek, amelyet Kemball 10 Torr körüli nyomástartományban figyelt meg.

Következtetés

A telített szénhidrogének kemiszorpciójára vonatkozó aktív hely modell érvényességét igazoljuk metán és etán adszorpciójára ródiumfilmen. Ez azért volt lehetséges, mert a használt film (krisztallitok nagyobbak, mint 100 nm) homogén felületet ad. A vázolt elmélet feltehetően sokkal általánosabban is alkalmazható, telített szénhidrogének fémeken hidrogén jelenlétében lejátszódó adszorpciójában. Kvantitatív összefüggés az aktivitás és borítottság között nem adható meg egyszerű módon, ha a felület nem homogén.

Az α és β reakciórendek, amelyek az alkán adszorpciós lépésében, annak sebességi egyenletének parciális nyomásaiban kitevőként szerepelnek, olyan értéktartományban változnak, amely megfelel a hidrogenolízisben megállapított értékeknek. Továbbá, az adszorpciós modell megjósolja, hogy α kevésbé lesz negatív, amint a hőmérséklet növekszik (lásd 3. ábra), hasonlóan ahhoz, amit szintén hidrogenolízisnél figyeltek meg. Ez ellentétes azzal a klasszikus értelmezéssel, ahol α-t közvetlenül kapcsolatba hozzák a felületi aktív szénhidrogén gyök dehidrogénezési fokával. Ez utóbbi értelmezés vezetett ahhoz a koncepcióhoz, hogy az aktív felületi intermedier kevésbé dehidrogénezetté válik a hőmérséklet emelésével.

Meggyőződésünk, hogy reménytelen magára a mechanizmusra, vagy reakciósémára pusztán a konvencionális kinetikai adatok analíziséből következtetni, azaz a parciális nyomásfüggésből és annak kísérleti körülményektől való változásából.

Összefoglalás

Hidrogén és alkán molekula kompetíciós adszorpcióját vizsgálják azonos „potenciális" adszorpciós helyen. Az elméleti modell értelmében a felület azonos fématomokból álló „potenciális" adszorpciós helyek rácsának tekinthető. Az elméleti modell figyelembe veszi a „potenciális" adszorpciós hely és a szénhidrogén molekula egy hidrogénatom felületi helyigényéhez viszonyított méretét.

Az alkán molekula kemiszorpciójára vonatkozó „aktív hely"-nek vagy más néven „landing site"-nak tekinthető a szabad „potenciális" adszorpciós helyek Z számú közvetlen környezeti atomjaiból álló, felületen helyet foglaló atomegyüttes.

Az adatok kvantitatív elemzése csak akkor lehetséges, ha ismeretes mind a hidrogénborítottság, Θ_H, mind pedig a szénhidrogén borítottság, Θ_C függése a parciális nyomásoktól. Adatok a metán és az etán ródiumfelületen történő adszorpciójára hidrogén jelenlétében ismertek. E szénhidrogének adszorpciós sebességének analíziséből a fenti modell szerint kimutatható, hogy Z értéke nagy (metánra 7, etánra 8,5). Ez arra enged következtetni, hogy a hidrogén az adszorpciós lépés sebességére vonatkozó inhibiciós hatása fontos lehet olyan reakciókban is mint pl. hidrogenolízis. Hasonlóan, az adszorpciós sebességi egyenletben szereplő rendűség hidrogénre (α) és szénhidrogénre (β) a kísérleti feltételekkel változik, mint ahogyan ezt már a hidrogenolízis sebességében is kimutatták.

A fentiekből következik, hogy csak a reakciórendek analíziséből és ezek megváltozásából különböző kísérleti feltételek mellett egyedül nem lehetséges mechanizmust meghatározni.

Summary

Competitive adsorption of H_2 and the alkane on the same „potential site" is considered. In a theoretical model the surface is considered as a uniform-lattice of „potential sites", defined by the metal and all equivalent a priori. Account is taken of the relative size of the potential site (likened to the H-atom coverage cross section) and of the hydrocarbon molecule.

The „active site" for hydrocarbon chemisorption „landing site" is composed of an ensemble of Z first neighbours free potential sites.

A quantitation analysis may only be made if experimental data on the partial pressure dependence of the coverages in hydrogen Θ_H and n-hydrocarbon radicals Θ_C are known. This is the case for adsorption of methane and ethane on a rhodium surface in presence of hydrogen. From the analysis of the adsoprtion rates of the n-hydrocarbons in the frame of the adsorption model, it is shown that the value of Z is large (7 for CH_4, 8,5 for C_2H_5). This induces on the rate of the only adsorption step an inhibiting effect in hydrogen as important as the one measured on reactions like hydrogenolysis. Also, the orders characteristic of the H_2 pressure (α) and of the hydrocarbon pressure (β) in the adsoprtion rate equation very with experimental conditions in the same way as measured on hydrogenolysis rates.

It is concluded that it is not possible to derive a mechanism from the only analysis of reaction orders and then variations outh experimental conditions.

IRODALOM

1. J. H. Sinfelt: Adv. in Catal., **23,** 97 (1973).
2. G. Leclercq, L. Leclercq, R. Maurel: J. Catal., **44,** 68 (1976).
3. A. Frennet: Catal. Rev., **10,** 37 (1974).
4. C. Kemball, Adv. in Catal., Vol **11,** 223 (1939).
5. P. Tétényi, L. Guczi, Z. Paál: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **83,** 37 (1974).
6. C. Kemball: Disc. Faraday Soc., **41,** 190 (1966).
7. M. Boudart: A. I. Ch. E., **18,** 465 (1972).
8. A. Frennet, G. Lienard, J. Chim. Phys., **67,** 598 (1970).
9. Y. Delaunois, A. Frennet, G. Lienard: J. Chim. Phys., **63,** 906 (1966).
10. A. Frennet, G. Lienard, A. Crucq, L. Degols: J. Catal., **53,** 150 (1978).
11. A. K. Galway: Adv. of Catal., **26,** 247 (1977).
12. D. A. Castner, B. A. Sexton, G. A. Somorjai: Surf. Sci., **71,** 519 (1978).
13. C. Kemball: Proc. Roy. Soc. (London) **A 217,** 376 (1953).
14. A. Frennet, G. Lienard, J. Verhoegen: J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., **16,** 115 (1968).
15. A. Frennet, G. Lienard, A. Crucq, L. Degols: Surf. Sci., **80,** 412 (1979).
16. Y. Delaunonis, A. Frennet, G. Lienard: J. Chim. Phys., **64,** 572 (1967).

Fordította:
Guczi László

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 201—204

A NÁTRIUMKATION — TETRAHIDROFURÁN KÖTŐDÉSÉHEZ VISZONYÍTVA — KEDVEZMÉNYEZETT SZOLVATÁCIÓJA ETILÉNDIAMINNAL*

ALFRED DEVILLE, CHRISTIAN DETELLIER, ANDRÉ GERSTMANS, PIERRE LÁSZLÓ

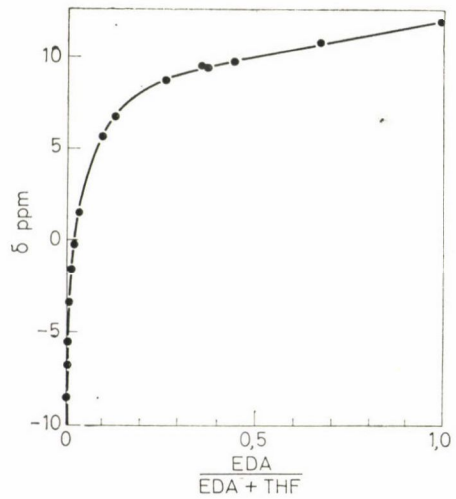
(Université de Liège, Sart-Tilman, 4000 Liège Belgium)

Érkezett 1979. május 22-én

A ^{23}Na NMR spektroszkópia — együttesen a HILL-ADAIR formalizmussal — eredményesen alkalmazható a kelát-effektusok és két etiléndiamin molekulának a nátrium-kationhoz való egymást követő kapcsolódásánál, a második molekula szolvatációjakor fellépő gátlás meghatározására.

Folytatva korábbi munkánk, amelynek során a dietilén-triamin és a tetrahidrofurán versengő szolvatációját vizsgáltuk a nátrium-kationra[1], tanulmányozni kezdtük a kisebb homológot, az etiléndiamint is.

A ^{23}Na NMR kémiai eltolódást [2] a $NaClO_4$ molekulát 10^{-2} mólos koncentrációban etiléndiamin (EDA) és a tetrahidrofurán (THF) biner keverékében oldva mértük. Ebben az előzetes közleményben a kémiai eltolódások első-rendű közelítés szerinti tárgyalására szorítkozunk. A δ kémiai eltolódás függése az EDA/(EDA + THF) aránytól az 1. ábrán látható.



1. ábra. A ^{23}Na kémiai eltolódás függése az oldószer összetételtől

* P. LÁSZLÓ professzor előadása az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1979. április 9-i ülésén.

Az adatok csak a nátrium-kation ezen oldószerekbeni tetrakoordinációjával, illetve az alábbi, egymást követő egyensúlyok sorozatával vannak összhangban:

$$(Na^+)_{4THF} \xrightleftharpoons{K_1} (Na^+)_{h_1-EDA,3THF} \xrightleftharpoons{K_2} (Na^+)_{h_2-EDA,2THF} \xrightleftharpoons{K_3}$$

$$\xrightleftharpoons{K_5} (Na^+)_{h_2-EDA,h_1-EDA,THF} \xrightleftharpoons{K_4} (Na^+)_{2EDA}.$$

A probléma tehát formailag analóg az oxigénnek a hemoglobin molekula négy ekvivalens részéhez való kötődésével. Így erre az esetre is alkalmazható a HILL-formalizmus[3], illetve az ennek megfelelő HILL-ábrázolás-mód, amint a 2. ábrán látható.

A HILL-formalizmust alkalmazva az (1) ADAIR-típusú egyenletben[4], kapjuk, hogy:

$$\frac{y}{1-y} = \frac{\beta_1 XTHF + 2\beta_2 X + 3\beta_3 X^2 THF + 4\beta_4 X^2}{4 + 3\beta_1 XTHF + 2\beta_2 X + \beta_3 X^2 THF} \tag{1}$$

ahol

$$y = \frac{1}{4}(\alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 + 4\alpha^4) \tag{2}$$

és

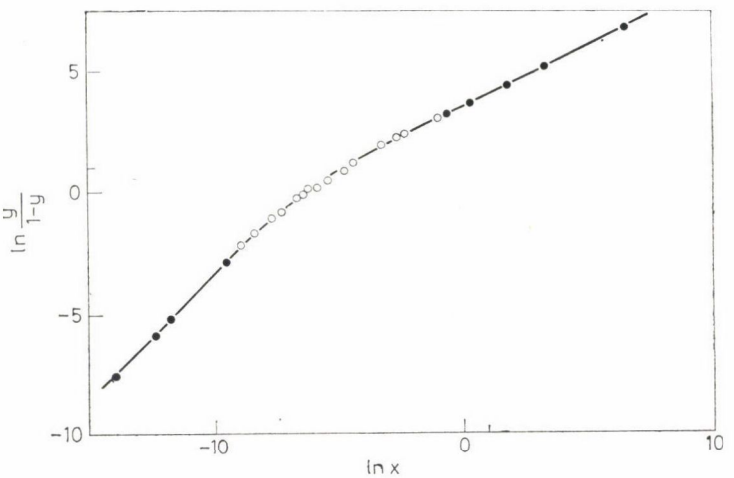
$$X = (EDA)/(THF)^2 \tag{3}$$

továbbá

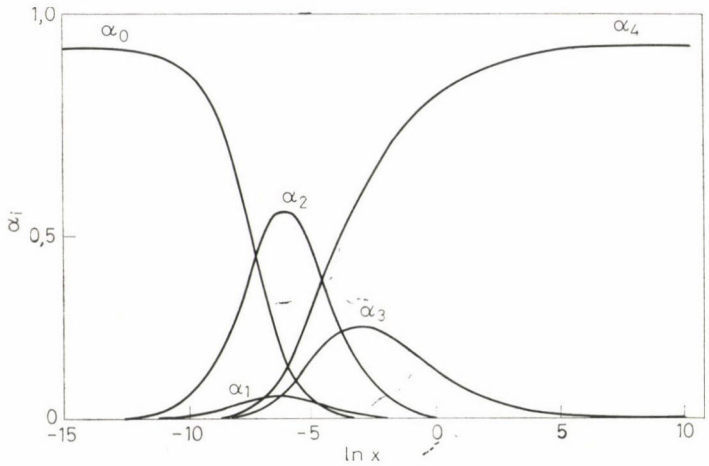
$$\beta_j = \Pi_{i=1}^{j} K_i \tag{4}$$

és végül

$$\alpha_i = \text{relatív frakció} \tag{5}$$



2. ábra. Az adatok HILL szerinti ábrázolása



3. ábra. A szolvatációs egyensúly öt komponensének koncentrációja az EDA–THF oldószerkeverék összetételének függvényében

amiből a β globális egyensúlyi hányadosokra a következő értékek adódnak: $\beta_1 = 18 \pm 8$, $\beta_2 = 1290 \pm 40$, $\beta_3 = 6500 \pm 650$, $\beta_4 = 140.000 \pm 13.500$, a $K_1 \cdot K_2$ és $K_3 \cdot K_4$ szorzatok értéke pedig 1300 és 110. Egyetlen feltételezésünk, hogy a különböző átmeneti szerkezetekre a kémiai eltolódásváltozások additívak.

Ezek az értékek a 2. ábra adatait az (1) egyenletbe helyettesítve a SIMPLEX optimalizálás[5] alkalmazásával kaphatók, s kelát-effektus fellépésére utalnak, amelynek nagysága $10-10^2$. Az egymást követő lépések egyensúlyi állandóinak nagysága a második EDA molekula kötődésének gátlására mutat, ami valószínűleg a kedvezőtlen geometriai és sztérikus faktorok együttes hatására vezethető vissza. Az egyensúlyban részt vevő szolvát-speciesek relatív mólfrakcióinak változását az oldószer-összetétel (X) függésében a 3. ábra mutatja.

E tárgyalásmód döntő momentuma a (3) formulában jut kifejezésre, amely lehetővé teszi a HILL-formalizmus alkalmazását.

Konklúzió: Bár az itt tárgyalt eset kivételesen kedvezőnek tűnik, a HILL-formalizmus minden bizonnyal általánosabban is alkalmazható a nátrium-kation oldószerelegyekben bekövetkező szolvatációjának tanulmányozására, és bepillantást enged az egyensúlyi viszonyokba, az egymást követő lépések egyensúlyi állandóira vonatkozóan nyújtott információk révén.

Összefoglalás

A dolgozat a $NaClO_4$ molekulában levő Na^+ kation szolvatációjának tanulmányozásáról számol be etilén-diamin—tetrahidrofurán oldószerelegyben. A ^{23}Na NMR kémiai eltolódások függése az oldószer összetételtől arra mutat, hogy a nátrium kation tetrakoordinációjával keletkező szolvátspeciesek egyensúlya alakul ki, amely leírható a HILL-formalizmussal.

Ennek felhasználásával kimutatható, hogy az etiléndiamin szolvatálódása a kedvezményezett és a második etiléndiamin molekula koordinálódása gátolt, továbbá meghatározható a kelát effektus.

Summary

The paper deals with the investigation of the solvatation of the Na^+ cation of $NaClO_4$ in a mixture of ethylenediamine and tetrahydrofuran. The dependence of the ^{23}Na NMR chemical shift from the composition of the solvent indicates an equilibrium of differently solvated species formed by tetracoordination. This equilibrium can be described by the HILL formalism. Using the HILL formalism the preferred solvatation of the sodium cation by ethylenediamine and the anticooperativity at the complexation of the second molecule can be confirmed. It is possible to determine the chelate effect, too.

IRODALOM

1. Detellier, C., Gerstmans, A., László, P.: Inorg. Nucl. Chem. Letters, In press.
2. László, P.: Angew. Chem. (Int. Ed.), **17**, 245 (1978).
3. Hill, A. V.: J. Physiol., **40**, 4 (1910).
4. Adair, G. S.: J. Biol. Chem., **63**, 529 (1925).
5. Deming, S. N., Morgan, S. L.: Anal. Chem., **45**, 278 (1973).

Fordította:
Sohár Pál

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 205—209

^{13}C SPIN-RELAXÁCIÓ, PROBLÉMÁK ÉS LEHETŐSÉGEK*

GEORGE C. LEVY

(The Florida State University, Tallahassee, Florida 32306, *USA)*

Érkezett 1979. május 22-én

A természetes előfordulású ^{13}C spin relaxáció mérése, s e módszer alkalmazásai az utolsó öt évben széles körben elterjedtek [1]. Különösen a T_1 spin-rács relaxációs paraméter mérése egyszerű, az ismert Fourier transzformációs impulzus-sorozatok valamelyikét alkalmazva [1—3]. A ^{13}C magok T_1 értékei, a $^{13}C—^1H$ Overhauser-effektust (NOE) is figyelembe véve, igen részletes információval szolgálnak a molekuláris rendszerek dinamikájáról, beleértve a teljes molekula rotációját és a belső rotációt (a reorientációs mozgásokat) [1]. Ezek az információk más fizikai mérésekkel gyakran nem kaphatók meg.

Az általában megfigyelhető $^{13}C—^1H$ dipól-dipól relaxációs folyamatok elméletével terjedelmes irodalom foglalkozik [1]. E módszer alkalmazása lényegében a szénatomot magábafoglaló csoport forgási sebessége és a T_1 nagysága közötti arányosságon alapul. (Alapjában véve minél gyorsabb a mozgás, annál hosszabb a T_1 relaxációs idő.)

A T_1 módszer egyik problémája az elmélet pontatlanságából adódik, mely a T_1 nagysága és a reorientációs mozgás sebessége közötti összefüggést írja le. A klasszikus elmélet azon a feltevésén alapul, hogy létezik egy, és csakis egy, a szóban forgó szén reorientációs mozgásához tartozó τ korrelációs idő (vagy ami ezzel egyenértékű, három korrelációs idő sorozata, a derékszögű koordinátarendszerben végbemenő anizotróp diffúzió esetére). Valójában ez a leírás számos molekuláris rendszerre nem kielégítő, mert a mozgás exakt formája nem határozható meg ekképpen.

Ezekben az esetekben egy bonyolultabb mozgáselmélet bevezetése szükséges, mely a rendszert jellemző autokorrelációs függvény nem exponenciális csökkenésének figyelembevételével vezethető le [1]. Ez az értelmezés bevezeti a molekuláris reorientációt reprezentáló korrelációs idő megoszlásának fogalmát. A mozgások effajta leírása szükségesnek bizonyult számos szintetikus polimer [4, 5], hosszú láncú diol- és triol-asszociátumok [6,7] és legújabban biopolimer rendszerek [8] ^{13}C relaxációjának értelmezéséhez.

* G. C. Levy professzor előadása az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1979. április 9-i ülésén.

Ha tudjuk, hogy az egyszerű mozgáskép nem alkalmazható és szükség van nem-exponenciális autokorrelációs függvény (a reorientációs korrelációs idő megoszlásának) bevezetésére, akkor már határozott problémával állunk szemben. Sajnos, általában nincs elegendő mérhető paraméter ahhoz, hogy a pontos mozgási állapotot egyértelműen meghatározhassuk.

Ugyanakkor van egy kitűnő új lehetőség a bonyolult molekuláris mozgások mikroszkopikus szintű felderítésére. Ez attól függ, hogy kísérletileg megoldható-e a $G(\tau)$ effektív autokorrelációs függvény vizsgálata egy adott frekvenciatartományban. Az ezirányú kutatások a mi laboratóriumunkban kezdődtek el [5—6].

Két, vagy valójában kedvezőbb, ha három, vagy több, erősen eltérő mágneses térerősséget (spektrométert) felhasználva, széles frekvenciatartományban lehetséges a $G(\tau)$ függvény vizsgálata. A két könnyen megfigyelhető paraméter T_1 és a NOE is valamelyest eltérő frekvenciákat tükröz, s ekként további bővülést jelent a frekvenciaintervallum szempontjából $G(\tau)$ kísérleti vizsgálatához. Fontos hangsúlyozni, hogy a frekvencia változása sokkal előnyösebb a hőmérséklet vagy az oldószer változtatásához képest, mivel a rendszer belső energiáját a mágneses térerősség (frekvencia) nem perturbálja észrevehetően.

Kétféle mágneses tér alkalmazása ugyan nem teszi lehetővé, hogy a bonyolult mozgásformák egyes fajtáit megkülönböztethessük, ahhoz viszont elegendő, hogy jelezze valamely bonyolultabb értelmezés szükségességét [5]. A jövőben a négy vagy öt eltérő frekvencia alkalmazásával, vagy $T_{1\varrho}$ és T_2 adatok együttes felhasználásával folytatandó tanulmányok várhatóan lehetővé teszik a különféle statisztikus mechanikai modellek megkülönböztetését.

Jelenleg azonban még meg kell elégednünk — néhány ilyen rendszerre szorítkozva — a molekuláris dinamika természetét illető kvalitatív, vagy legjobb esetben fél-kvantitatív értékelés lehetőségével.

E bonyolult mozgások egyik lehetséges modelljét J. Schäfer vezette be, amely a τ_s' korrelációs idő-megoszlás log-χ^2 függésén alapul. Ez a módszer két hasznos, bár eléggé változtatható paramétert [τ és p) szolgáltat, ahol $\bar{\tau}$ egy közepes (átlag) korrelációs időt jelent, p pedig a τ_s' értékek azon megoszlási tartományát írja le, amely a kísérleti adatok reprezentálásához szükséges (p annál kisebb, minél szélesebb a megoszlási tartomány). A log-χ^2 függvényében ábrázolt megoszlási görbe egyik előnye aszimmetriájából adódik. ami a hosszú τ értékek tartományának széthúzását jelenti. Erről a függvényről feltehető volt, hogy jól reprezentálja a polimerek azon mozgását, amely gyors szegmens (lokális) mozgások és a polimerlánc teljes hosszára kiterjedő lassú reorientációs mozgások kombinációja. A p paraméter bizonyos — egyelőre meghatározhatatlan — mértékben lehetővé teszi a külső megfigyelő számára, a mozgások dinamikus egymásrahatásának követését valamely molekuláris rendszerben. Mindenesetre, ha megkapjuk egy molekuláris rendszer

1. táblázat

^{13}C T_1 értékek az 1,2-dekándiolra és más rendszerekre

Vegyület	Hőmérséklet [°C]	Mérési frekvencia [MHz]	Az egyes szénatomokra mért relaxációs idők (általában ±5%) [s]									
			C—1	C—2	C—3	C—4	C—5	C—6	C—7	C—8	C—9	C—10
1,2-dekándiol (tiszta folyadék)	54	22,6	0,27	0,4	0,30	0,37	0,3	0,4	0,5	0,95	1,5	3,4
	54	67,9	0,5	0,7	0,5	0,6	0,6	0,7	1,0	1,8	2,7	5,3
1,2-dekándiol (0,5 M-os benzol-d_6 oldatban)	34	22,6	0,5	1,0	0,7	1,1	~1,5			2,2	4,3	6,8*
	34	67,9	0,5	1,0	0,7	1,0	~1,6			2,9	3,8	4,3*
	66	22,6	1,8	2,8	2,0	2,2	~3,4			3,9	7,2	6,0
	66	67,9	3,3	3,7	3,2	3,5	3,8	4,2	5,0	6,8	7,9	8,3
1-dekanol (tiszta folyadék)	36	22,6	0,7	0,7	0,7	~1,0				1,5	2,4	3,9
	36	67,9	0,6	0,6	0,7	~1,0				1,4	2,3	3,8

* Első közelítésben megadott értékek ±20%

különböző részeire a τ_s' értékek megoszlását, akkor informálódhatunk az illető rendszerben végbemenő mozgások továbbterjedéséről, illetve kölcsönhatásairól. Például, ha a molekulában egy adott helyen gátolt a mozgás, akkor nyomon követhető a gátló tényező hatásának változása a molekulaváz mentén. Így az 1,2-dekándiol esetén a molekula diol-végén fellépő szolvatációnak a szegmens mozgásokat korlátozó hatása, illetve e hatás bonyolult tovaterjedése a teljes lánc mentén végig követhető [6, 7].

Az 1. táblázat összefoglalja az 1,2-dekándiol ^{13}C T_1 (teljesen dipoláris) adatait tiszta folyadék halmazállapotban és oldatban. A NOE értékek ez esetben nem túl informatívak, mivel valamennyi mért érték lényegében maximális [6].

Az 1. táblázat adataiból nyilvánvaló, hogy az 1,2-dekándiol olyan bonyolult szolvatációja megy végbe, mind tiszta folyadék állapotban, mind pedig benzolos oldatban, amiből az autokorrelációs függvény nem-exponenciális természetére kell következtetnünk. Ez a szénatomokra tapasztalt frekvenciafüggésben nyilvánul meg, amely annak ellenére megfigyelhető, hogy ezek a T_1 értékek *nominálisan* elég nagyok ahhoz, hogy ne legyenek frekvencia-függőek.* Megjegyzendő, hogy az 1-dekanolra vonatkozó T_1 adatok hidrogénhidas aggregációt jeleznek, a CH_2OH-széntől távolodva folytonosan növekvő T_1 értékek révén, ugyanakkor *frekvenciafüggést nem mutatnak.* Így az 1-dekanol mozgása 36 °C-on jól leírható azzal az egyszerű mozgásformával, ahol minden szénatomhoz egyetlen τ_{eff} effektív pszeudo-izotróp korrelációs idő tartozik. Ez nyilvánvalóan nem érvényes az 1,2-dekándiol molekulára, sem folyadék halmazállapotban 54 °C-on, sem benzolos oldatban 66 °C-on. Ez

* Megvalósul az „extrem spectral narrowing" feltétel.

utóbbi esetekben a kísérleti adatok értelmezése megkívánja a mozgás azon bonyolultabb leírását, amely egy nem-exponenciális autokorrelációs függvény érvényességét, vagy ami ezzel egyenértékű, a τ_s' korrelációs idő — mindenesetre csak egy szűk intervallumon belüli [6] — megoszlását tételezi fel.

E komplex mozgások megfigyelése lehetővé tette, hogy a korlátozott, egymással kapcsolódó mozgási információk tovaterjedését a dekándiol-lánc tíz szénatomján nyomon követhessük. Megállapítható, hogy a mozgás e bonyolultabb leírása a lánc mind a tíz szénatomjára szükséges, ellentétben az alkilláncok mozgásaira vonatkozó régebbi elméletekkel [9].

2. táblázat

^{13}C T_1 értékek az 1,2-hexadekándiol 0,5 M-os oldatára mérve, 45 °C-on

Mérési frekvencia [MHz]	Az egyes szénatomokra mért relaxációs idők [s]							
	C—1	C—2	C—3	C—4	C—5-től C—13-ig	C—14	C—15	C—16
22,6	—	0,3	0,4	0,7	~1,2	3,1	4,7	8
67,9	0,3	0,3	0,5	0,6	~1,3	4,8	4,3	5,6

Az 1,2-hexadekándiolra vonatkozó előzetes adatok (2. táblázat) szerint 12 szénatom sem elegendő, hogy egy alkil-szénatomot izoláljon valamely, a lánc más részén fellépő és a mozgást korlátozó hatástól. Ezidőszerint még nem tudjuk, hogy az információ-közvetítés milyen mértékben intramolekuláris természetű (mekkora szerep jut benne preferált konformációnak) és milyen mértékben következik be az átvitel intermolekulárisan (a láncok összekuszálódásával). E kérdést jelenleg vizsgáljuk.

Végül megemlítem, hogy még fontos kérdések várnak válaszra. Egyik ilyen kérdés, hogy miért nem mutatja az 1,2-dekándiol benzolos oldata a magasabb hőmérsékleten tapasztalt erős frekvenciafüggést alacsony hőmérsékleten. Remélhető, hogy az elkövetkező években az oldatok dinamikájának bonyolultságát felderítő módszereink tovább finomodnak, s ez lehetővé teszi olyan komplex kémiai jelenségek jobb megértését, mint amilyen például a molekulák erős hidrogénkötésekkel létrejövő asszociációja.

Összefoglalás

A közlemény az 1,2-dekándiol folyadék halmazállapotban és benzolos oldatban, változó frekvencián (különböző NMR spektrométerekkel) és hőmérsékleten mért C-13 spin-rács relaxációs időit ismerteti. A T_1 értékek fokozatos növekedése a szénlánc mentén, a lánc diolvégétől távolodva, a szegmens mozgások csökkenő gátoltságából származik, ami a hidrogénkötések eredménye. A reorientációs mozgásokhoz tartozó τ korrelációs idők frekvenciafüggése nincs összhangban a klasszikus elmélettel. A kísérleti eredmények értelmezésére szerző egy bonyolultabb mozgásképet vezetett be, amely az autokorrelációs függvény nem-exponenciális csökkenésének (a korrelációs idő „megoszlásának") figyelembevételével vezethető le. Ez az új mozgáselmélet lehetővé teszi pl. az asszociáció és általában az oldatok dinamikájának az eddiginél finomabb tanulmányozását.

Summary

The paper reports the values of the ^{13}C NMR spin lattice relaxation times for the 1,2-decanediol molecule, measured neat and in benzene-d_6 solution at different temperatures and frequencies (with different spectrometers). The successive increase in values of T_1 along the carbon chain moving off from the diol-end of the molecule is a consequence of the restricted segmental mobility due to H-bonds. The frequency-dependence of the τ correlation times corresponding to the reorientational motions can not be described by the classical theory. To explain the obtained values the author introduced a more complex description of this molecular motions, based on the non-exponential decay of the autocorrelation function (on a distribution of correlation times) of the system. This new description of molecular motions makes the more detailed study of solution dynamics possible.

IRODALOM

1.a. Lyerla, Jr., J. R., Levy, G. C.: in Topics In Carbon-13 NMR Spectroscopy (Editor Levy, G. C.). Wiley-Interscience, Vol. 1. (1974).
1.b. Wright, D. A., Axelson, D. E., Levy, G. C.: *ibid.*, Vol. 3. (1979).
2. McDonald, G. G., Leigh, J. S.: J. Magn. Resonance, **9**, 358 (1973).
3.a. Canet, D., Levy, G. C., Peat, I. R.: J. Magn. Resonance **18**, 199 (1975).
3.b. Kowalewski, J., Levy, G. C., Johnson, L. F., Palmer, L.: J. Magn. Resonance, **26**, 533 (1977).
4. Schäfer, J.: in Topics In Carbon-13 NMR Spectroscopy (Editor Levy, G. C.). Wiley-Interscience, Vol. 1. (1974).
5. Levy, G. C., Axelson, D. E., Schwartz, R., Hochmann, J.: J. Am. Chem. Soc., **100**, 410, (1978).
6. Levy, G. C., Cordes, M. P., Lewis, J. S., Alexson, D. E.: J. Am. Chem. Soc., **99**, 5492, (1977).
7. Levy, G. C., Rinaldi, P.: unpublished results.
8.a. See discussion in: Komoroski, R. A., Peat, I. R., Levy, G. C.: in Topics In Carbon-13 NMR Spectroscopy (Editor Levy, G. C.). Wiley-Interscience, Vol. 2., pp. 184—186. (1976).
8.b. Allerhand, A., Oldfield, E.: Biochem., **12**, 3428 (1973).
9. Levine, Y. K., Birdsall, N. J. M., Lee, A. G., Metcalfe, J. C., Partington, P., Roberts, G. C. K.: J. Chem. Phys., **60**, 2890 (1974).

Fordította:
Sohár Pál

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 211—248

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

A LIPIDANYAGCSERÉT BEFOLYÁSOLÓ GYÓGYSZEREK KÉMIÁJA

FISCHER JÁNOS*
a kémiai tudományok kandidátusa

FODOR TAMÁS
(EGYT Gyógyszervegyészeti Gyár, 1075, Budapest, Pf. 100)

Érkezett 1978. december 2-án

1. Bevezetés

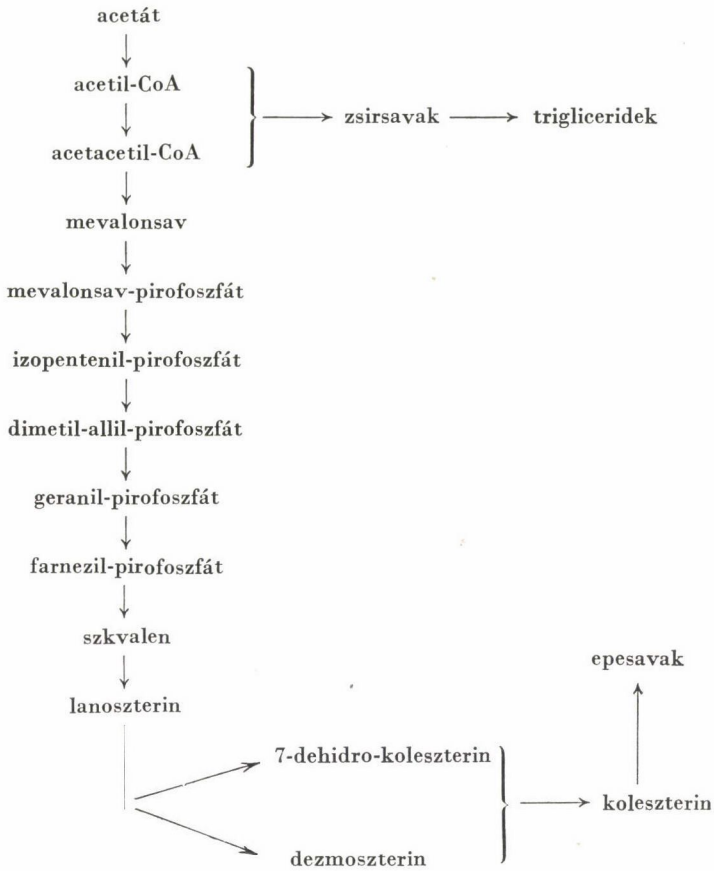
A lipidanyagcsere zavarai szoros összefüggésben vannak az arteriosclerosissal, a koronaria szívbetegséggel, a szívinfarktussal, az epekőbetegséggel (cholelithiasis), amelyek előfordulása a fejlett államokban a leggyakoribb. Ez magyarázza azt a kiterjedt gyógyszerkutatási munkát, amely olyan vegyületek előállítására irányul, melyek a lipidanyagcserét normalizálják — bár ma még nem tisztázott, hogy a lipidanyagcsere zavarai milyen mértékben okozói az arteriosclerosisnak és az azzal rokon betegségeknek. Mindenesetre a koronaria szívbetegség ma vezető helyet foglal el a halálozási okok között egyes fejlett államokban [1]. A koleszterin-epekövek képződése viszont bizonyítottan a koleszterinmetabolizmus rendellenességével áll kapcsolatban [2].

Lipideknek nevezzük a zsírsavak észtereit és a lipoidokat [3]. A glicerin zsírsavas észterei a trigliceridek. A lipoidok zsírszerű vegyületek, melyek szerkezeti szempontból két csoportra oszthatók: *a*) összetett lipoidok, melyek olyan zsírsavészterek, amelyek az alkohol- és a zsírsavkomponensen kívül további alkotórészt is tartalmaznak (pl. foszfatidok, cerebrozidok és gangliozidok), *b*) lipidek hidrolízisekor felszabaduló anyagokra, melyeknek — az arteriosclerosis és epekőbetegség szempontjából — legfontosabb csoportjai: a szabad zsírsavak (FFA) és a szteroidok (elsősorban a koleszterin és az epesavak).

2. A lipidmetabolizmus és rendellenességei

A trigliceridek és a koleszterin között — eltérő kémiai szerkezetük ellenére is — szoros kapcsolat van a bioszintézisekben, ugyanis mindkettőnek kiindulási anyaga az „aktív ecetsav" (acetil-CoA), amely a szénhidrátok

* F. J. köszönetét fejezi ki az Alexander von Humboldt Alapítványnak a kézirat elkészítésének támogatásáért.



1. ábra. A koleszterin, triglicerid és epesav bioszintézis-összefüggése

aerob lebontásakor képződik. Az 1. ábra mutatja a trigliceridek, a koleszterin és az epesavak bioszintézisének vázlatát. Ebben csak a koleszterin-bioszintézis fontosabb intermedierjeit tüntettük fel. A trigliceridek bioszintézise az acetil-CoA-nál válik el a koleszterinétől. Az epesavaknak pedig a koleszterin képezi a prekurzorát.

A lipidmetabolizmus zavarai tünetileg a vérben és az epében jelentkeznek. A vérben a lipidek nem szabad állapotban, hanem a fehérjékhez kötötten, úgynevezett lipoproteinek formájában transzportálódnak. A plazma-lipoproteinek makromolekuláinak összetevői: trigliceridek, szabad koleszterin, koleszterinészterek, foszfolipidek, proteinek és glikoproteinek. Az egyes lipoproteineket a részecskesűrűség, töltés és méret alapján lehet elkülöníteni és jellemezni. Az analízis technikai eszközei: az ultracerifuga, az elektroforézis és a gélszűréses kromatográfia. Az 1. táblázat az egyes lipoportein-frakciókról ad áttekintést, melyek a következők: chylomicronok (CHYLO; melynek a nemfehérje része főleg triglicerid, elektroforéziskor nem vándorol), nagyon

1. táblázat

A lipoprotein-frakciók összetétele és jellemző adatai

Lipoprotein-frakció	Sűrűség, g/cm³	Szinonima	Méret, nm	Összetétel, %			
				koleszterin	triglicerid	foszfolipid	protein
CHYLO	1,006	—	75—100	5	90	3	2
VLDL	1,006	pre — beta	30—80	12	60	18	10
ILDL	—	—	25—40	30	40	20	10
LDL	1,019 — —1,063	beta	20	50	10	15	25
HDL	1,063 — —1,21	alfa	7,5—10	20	5	25	50

alacsony sűrűségű lipoproteinek (very low density lipoproteins: VLDL; pre-beta frakció elektroforéziskor), alacsony sűrűségű lipoproteinek (low density lipoproteins: LDL; beta-frakció elektroforéziskor), magas sűrűségű lipoproteinek (high density lipoproteins: HDL; elektroforéziskor alfa-frakció). FELTS és RUDEL (1975) gélszűréses kromatográfia útján egy átmeneti alacsony sűrűségű lipoprotein-frakciót (ILDL) is ki tudott mutatni [4].

A hiperlipoproteinémiák, vagyis a lipidmetabolizmus rendellenessége következtében fellépő betegségek öt típusát különböztetjük meg FREDRICKSON, LEVY és LEES (1967) munkássága nyomán [5]. Az Egészségügyi Világszervezet (1970) a fenti felosztást azzal egészítette ki, hogy a II. típust *a*) és *b*) alcsoportra osztotta [6] (2. táblázat).

2. táblázat

A hiperlipoproteinémiák típusai

Típus	Megemelkedett lipoprotein-frakció
I	CHYLO
IIa	LDL
IIb	LDL + VLDL
III	ILDL
IV	VLDL
V	CHYLO + VLDL

A primer — egyéb betegségekre vissza nem vezethető — hiperlipoproteinémiák létrejöttében kisebb vagy nagyobb mértékben genetikus tényezők játszanak szerepet, és ezért ezeket familiáris hiperlipoproteinémiáknak nevezzük.

I. típus: familiáris hiper-chilomicronémia.

Aránylag ritkán fordul elő, főleg gyermekkorban manifesztálódik. HAVEL és GORDON (1960) kísérleti bizonyítékai szerint ez a betegség a lipoprotein lipáz hiányára vezethető vissza [7].

II. típus: familiáris hiper-betalipoproteinémia.

Viszonylag gyakori az előfordulása, egyes statisztikák szerint az összes hiperlipoproteinémiák 25%-át teszi ki [8], de Kuo (1974) adatai szerint előfordulása az 50%-ot is elérheti [9]. Az LDL-frakció szaporulata jellemzi, ami hiperkoleszterinémiával jár együtt. A II. típus *a*) alosztályában csak az LDL növekedése, *b*) alosztályban az LDL és a VLDL együttes növekedése a jellemző. A genetikus sajátosságokat leginkább a II. típusú hiperlipoproteinémiákban tanulmányozták. Így a II*a*). típus elsősorban homozigotákban [10], a II*b*). típus pedig heterozigotákban [10] fordul elő. Homozigotákban a II*a*). típus már csecsemőkorban kimutatható [11] és az arteriosclerosis igen korai megjelenését eredményezi [12].

Brown és Goldstein (1975) behatóan vizsgálták a II. típusú hiperlipoproteinémiák genetikus okát [13]. Veszélyeztetett betegek szövettenyésztett bőrfibroblasztjait egészségesekével összehasonlítva azt találták, hogy a normál fibroblasztok olyan felszíni sejtekkel rendelkeznek, amelyek nagy affinitással és specificitással megkötik az LDL-eket, az LDL megkötése pedig csökkenti a koleszterin-bioszintézis sebességmeghatározó enzimjének (HMG-CoA) az aktivitását. Ezzel szemben homozigóták esetén, II/a. típusú hiperlipoproteinémiában a felszíni sejtekből nagymértékben hiányoznak az LDL-receptorok. Heterozigoták esetén pedig ezeknek a receptoroknak a száma szintén csökkent, de kisebb mértékben. Breslow és munkatársai (1975) megállapították, hogy a 7-keto-koleszterin és a 25-hidroxi-koleszterin hatékonyan gátolják a HMG-CoA-t hiperkoleszterinémiás homozigotákban [14].

III. típus: familiáris "broad beta disease"

Aránylag ritkán előforduló hiperlipoproteinémia típus [15]. A lipid-elektroforéziskor a beta- és a pre-beta sávok egybeolvadnak. Egy átmeneti sűrűségű ILDL-frakció jellemzi.

IV. típus: familiáris hiper-prebetalipoproteinémia

Az összes hiperlipoproteinémia leggyakoribb típusának tartják [16]. A VLDL-frakció emelkedése a plazma—triglicerid-értékek növekedését vonja magával.

V. típus: az I. és IV. típus kevert formája.

A VLDL-szaporulat mellett éhgyomri chylomicronémia jelentkezik. Ez a kevert típus aránylag ritkán fordul elő [16].

A hiperlipoproteinémiák másik része szekunder jellegű, azaz az alapvető ok más betegségre vezethető vissza, így ismeretes alkoholos, diabeteses eredetű

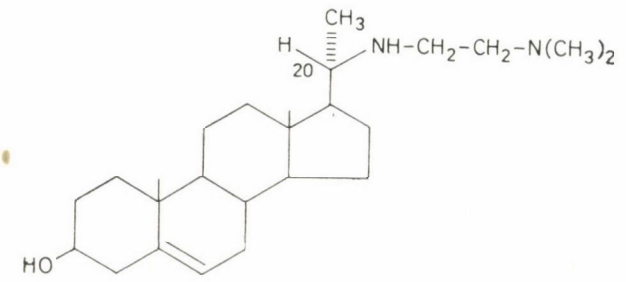
és endokrin betegségekkel kapcsolatos hiperlipoproteinémia [17], de ezekkel nem foglalkozunk, mert más alapbetegségekhez tartoznak.

A koleszterinmetabolizmus másik fontos aspektusa a koleszterin-epekövek képződése és feloldása. Az epekövek kristályos anyagának több mint 70%-a koleszterin, amely monohidrát alakban van jelen. A hólyagepében POLONOVSKY és BOUBRILLON (1952) adatai szerint 115 g/l epesav, 35 g/l lecitin, 23 g/l zsírsav, 5,5 g/l kolin, 4,3 g/l koleszterin és 1,4 g/l bilirubin található [18]. Normál körülmények között az epesavak és a lecitin elegendőek, hogy a koleszterint kevert micellumok formájában szolubilizálják. Ha viszont a máj által kiválasztott epében csökken az epesavak és a lecitin mennyisége, a kolloid rendszer túltelítetté válik koleszterinben, amely az epehólyagban kiválik és kőformává cementálódik [19]. ADMIRAND és SMAILL (1968) a koleszterin szolubilizálását az epesav és a lecitin függvényében trianguláris fázisdiagramban ábrázolta [20]. MESTER és FISCHER (1969) megállapították, hogy cholelithiasis esetén az epében a koleszterin koncentrációja a normálisnál magasabb, az epesavak koncentrációja pedig alacsonyabb volt (21).

3. A klofibrat előtti időszak gyógyszerkutatási eredményei

Ebben a fejezetben azokat a kutatási területeket ismertetjük, amelyeket a klofibrat általános elterjedése előtt lényegében már lezártak, és így például a nikotinsavcsoport külön kerül ismertetésre, mivel ezen a téren jelenleg is kutatómunka folyik.

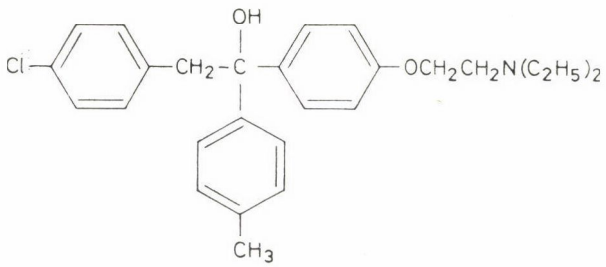
A) A *koleszteromimetikus* vegyületek a koleszterin izoszterjei. COUNSELL és munkatársai (1962) előállították a koleszterin 17-es oldalláncának aza- és diaza-izoszterjeit. Ezek közül a 22,25-diazakoleszterin (SC-11952) mutatkozott a legnagyobb hipokoleszterémiás aktivitásúnak [22]. RANNEY (1964) kimutatta, hogy a vegyület gátolja a dezmoszterin reduktázt patkányokban és emberekben egyaránt [23]. A klinikai kipróbálások során WIENER (1965)



azakoszterol-hidroklorid
(Ornitrol)

további mellékhatásokat észlelt, pl. myotoniát [24]. A triparanollal ez a jelenség nem lép fel. A 22,25-diazakoleszterin gyógyszerré fejlesztése természetesen abbamaradt, és így csak teoretikus érdekessége van annak, hogy KOHEN, RAMADE és COUNSELL (1972) előállították a 22,25-diazakoleszterin C-20 beta epimerjét [25], ami azonban a szérumkoleszterin-szintre hatástalan volt. A C-20 beta epimer előállítása a C-20 alfa tozilát aminolízisével történt.

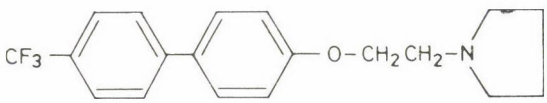
B) A dezmoszterin reduktáz és a 7-dehidro-koleszterin reduktáz egyéb inhibitorai közül legjelentősebb csoportot képezik a ***dialkilamino-etanol-származékok***. Ennek a csoportnak egyik legfontosabb képviselője a ***triparanol***, kémiai nevén: 2-(*p*-klór-fenil)-1-[*p*-(β-dietil-amino-etoxi)-fenil]-1-(*p*-tolil) -etanol.



triparanol (Mer 29)

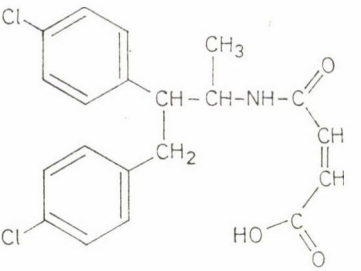
AVIGAN és STEINBERG (1960) megállapították, hogy dezmoszterin akkumulációt okoz a szérumban és a szövetekben [26]. NIEMIRO és FUMAGALLI (1965) vizsgálatai szerint a triparanol a 7-dehidro-koleszterin reduktázt is gátolja [27]. A triparanolt visszavonták a klinikai kipróbálásból, mivel hajhullást (alopecia) okozott (ACHOR és mti. 1961) [28]. SHORT és munkatársai (1965) a tripanol és rokon származékok teratogenesist okozó hatását mutatták ki patkányon [29]. Feltehető, hogy ezekkel a súlyos mellékhatásokkal áll összefüggésben, hogy egyéb, a dezmoszterin- és 7-dehidro-koleszterin reduktázt gátló lipid szintetcsökkentő vegyületet nem fejlesztettek gyógyszerré (pl. az igen aktív koleszterinszintet csökkentő ***boxidint***: 1-[2-(4'-trifluormetil-4-bifenililoxi)-etil]-pirrolidin.

C) Elsősorban *farnezinsav-analógok* között kerestek olyan vegyületeket, amelyek a mevalonsav és a szkvalen között fejtenek ki gátló hatást a koleszterinbioszintézisre. Ezek közül a vegyületek közül egyik sem került klinikai



boxidin (CL 65205)

kipróbálásra. A kémiailag eltérő, de hasonló mechanizmus szerint ható *benzmalecen*, kémiai neve: α-*N*-[2,3-bisz(*p*-klór-fenil)-1-metilpropil]-maleamsav, klinikai kipróbálásra került, de májra kifejtett toxikus hatásai miatt visszavonták (PAGE és SCHNECKLOTH 1959) [30].



benzmalecen (MK-135)

D) Egyes *mevalonsav-származékok* szintén in vitro gátolják a koleszterin-bioszintézist a mevalonsav és a szkvalen között, de in vivo eredmények nem ismeretesek. Egyedül a mevalonsav prekurzoráról, a β-hidroxi-β-metil-glutársavról (HMG) írtak le szórványos kísérleti eredményeket, mely szerint a HMG normolipidémiás és hiperkoleszterinémiás patkányon egyaránt dózisfüggő koleszterincsökkentő hatást fejt ki (BEG és SIDDIQI 1967) [31]. BORSY és TAMÁSI (1969) normolipidémiás patkányon fenti hatást nem tudta reprodukálni [32]. Végül LUPIEN és munkatársai (1973) adatokat közölnek a HMG hatékonyságáról II. típusú familiáris hiperkoleszterinémiás betegeken, de az eredmények az igen csekély számú eset miatt nem meggyőzőek [33].

4. A klofibrat gyógyszerkémiája

A klofibrat három szempontból döntő helyet foglal el a lipidmetabolizmusra ható gyógyszerek kutatásában:

a) Ez az első, széles körben elterjedt, lényegében mellékhatásmentes lipidcsökkentő gyógyszer;

b) Ma elsősorban ezen a gyógyszeren kívánják lemérni az arteriosclerosis és a lipidmetabolizmus rendellenességeinek kapcsolatát a gyógyszerkutatás szempontjából;

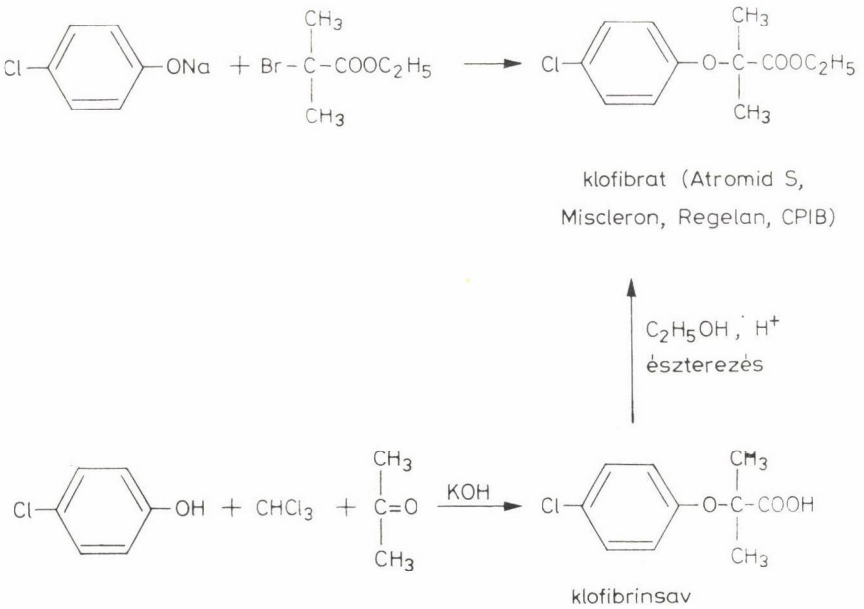
c) Ez jelenleg a legelfogadottabb referencia vegyület új, lipidmetabolizmusra ható gyógyszerek kutatásában.

A klofibrat felfedezésének története 1954-ig nyúlik vissza, amikor REDEL és COTTET a plazmakoleszterin-szint csökkenését észlelte fenil-ecetsav-származékoknál patkányon és emberen [34]. GARATTINI (1957) meg-

állapította, hogy a sorozat legaktívabb tagja, a 2-fenil-vajsav, a koenzim-A-ra fejt ki gátló hatást [35]. STEINBERG és FREDRICKSON (1955) in vitro és in vivo körülmények között azt találta, hogy a 2-fenil-vajsav gátolja az 1-^{14}C-acetát beépülését koleszterinbe és zsírsavakba [36], de ugyanezek a szerzők (1957) cáfolták, hogy a 2-fenil-vajsav emberen hipokoleszterinémiás hatású [37].

A 2-fenil-vajsav után számos analógot szintetizáltak [38]: *p*-bifenil-szubsztituált karbonsavakat, szubsztituált naftil-ecetsavakat, majd 2-fenoxi-vajsavakat és végül az α-ariloxi-izovajsavak szintézise hozta a legjelentősebb eredményeket, így a klofibratot.

A klofibrat, kémiai nevén: etil-(4-klór-fenoxi)-izobutirát, két úton állítható elő:



a) 4-klór-fenol-nátriumsó és etil-α-bróm-izobutirát Williamson-reakciójával [39];

b) 4-klór-fenol és kloroform reakciója útján acetonban feleslegben vett kálium-hidroxid jelenlétében [40].

Az α-ariloxi-izovajsavak, és így a klofibrat kiemelkedő hipolipidémiás hatását THORP és WARING (1962) fedezte fel a klorfibrat és androszteron kombinációjában (Atromid) [41], és csak HELLMAN és munkatársai (1963) bizonyították, hogy emberen a klofibrat önmagában is hatékony (innen az Atromid S elnevezés) [42]. Azt találták, hogy in vitro körülmények között gátolja acetát koleszterinbe való beépülését. Ezt a hatást később in vivo körülmények között BYERS és FRIEDMAN (1970) is észlelte [43].

A klofibrat és a 4-klór-fenoxi-izovajsav (klofibrinsav) hatása között nincs jelentős eltérés, viszont a klofibrat kevésbé toxikus. In vivo a klofibrat klofibrinsavvá metabolizálódik [38], így annak pro-drugja [44]. A klofibrat elsősorban a triglicerid szintet csökkenti, a koleszterincsökkentő hatása közelítőleg fele a triglicerid-csökkentő hatásának [45], de rendelkezik szabad zsírsav- [46] és a foszfolipid-csökkentő hatással is [42]. Normolipidémiás hím patkányon legkisebb hatékony dózisa (per os) 100 mg/kg/nap. További fontos hatása, hogy csökkenti a plazma megemelkedett fibrinogénszintjét, bár nem növeli meg a protrombinidőt [47]. Ezzel függ össze, hogy antikoagulánsok dózisát csökkenteni kell a klofibrat együttes adásakor.

A klofibrat eddig a legrégebben és legalaposabban vizsgált lipidcsökkentő gyógyszer, mégis pontos hatásmechanizmusát nem ismerjük. NIKKILÄ (1972) szerint a klofibrat hatásmechanizmusában a lipolizis gátlása csak alárendelt jelentőségű [48]. Feltételezik továbbá, hogy a klofibrat kompetitív affinitással rendelkezik a tiroxin fehérje-kötődési helyein [49]. Újabban a klofibrat szerepét abban látják, hogy csökkenti a VLDL-frakció szintézisét, másrészt pedig serkenti a katabolizmusát (LEVY 1974) [50]. Ennek megfelelően a klofibrat klinikai alkalmazása azokra a hiperlipoproteinémiákra korlátozódik, amelyekre a VLDL-, illetve az ILDL-szaporulat jellemző (III., IV. és V. típus). A II *a*). típusú hiperlipoproteinémiában a klofibrat hatástalan, a II *b*). típusú hiperlipoproteinémiában viszont a trigliceridszintet csökkenti (STRISOWER, 1968) [51].

Jelentős a klofibrat májra gyakorolt hatása. A hatékony dózisban patkányon hepatomegália észlelhető. Wistar-patkányon a máj mitochondriumtartalmának jelentős megnövekedését észlelték (RIEDE 1972) [52]. SALVADOR (1970) kimutatta, hogy a klofibrat a máj mikroszomális enzimjeit indukálja [53].

A klinikai gyakorlatban legjelentősebb kérdés, hogy a klofibrat milyen módon hat az arteriosclerosisra és annak különféle megjelenési formáira, a koronaria szívbetegségre, a szívinfarktusra stb. A kérdés eldöntésére két másodlagos és két elsődleges megelőzési programot létesítettek (3. táblázat). A humán elsődleges megelőzési program egészségesekben a rizikofaktorok vizsgálatára, a másodlagos megelőzési program a már megbetegedettek vizsgálatára irányult. A newcastle-i másodlagos megelőzési programban koronaria szívbetegségben szenvedő betegeknek adták a klofibratot. DEWAR és OLIVER (1971) értékelése szerint az angina pectorisos betegek mortalitása csökkent. A gyógyszer különösen a hirtelen halál ellen nyújtott védelmet, a gyógyszer pozitív effektusa és hipolipidémiás hatása között viszont nem találtak korrelációt [54]. A másik nagy másodlagos megelőzési programot az Egyesült Államokban hozták létre, a *Coronary Drug Projectet*. A program célja az volt, hogy megvizsgálták négy gyógyszer (klofibrat, nikotinsav, konjugált ösztrogének és dextrotiroxine) preventív hatását szívinfarktuson egyszer vagy több-

3. táblázat

A klofibrat potenciális antiarteriosclerotikumként való kiértékelése

I. Másodlagos megelőzési programok:

Vizsgálat neve	időtartam	a vizsgált betegek száma
Newcastle	1963—1971	1214
Coronary Drug Project	1967—1974	8341

II. Elsődleges megelőzési programok:

Vizsgálat neve	időtartam	a vizsgált személyek száma
Krasno-tanulmány	1964—1972	3286
WHO (Edinburgh, Prága, Budapest)	1966—1976*	15 000

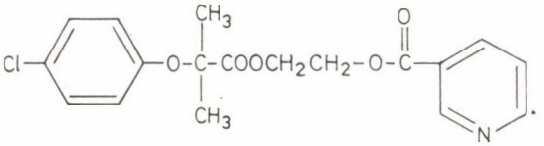
* A kézirat lezárásáig (1978. jún.) a kiértékelésről közlemény nem jelent meg.

ször átesett betegeken. A programot csak a klofibrattal és a nikotinsavval fejezték be, a másik két gyógyszer adását leállították a mellékhatások miatt. Az eredmény a klofibrat szempontjából lehangoló volt, mivel az ötéves mortalitási ráta 20,0% volt a klofibrattal kezelt csoportban és 20,9% a placeboban. Ez a kis különbség is eltűnt, ha a teljes vizsgálati időszakot figyelembe vették [55].

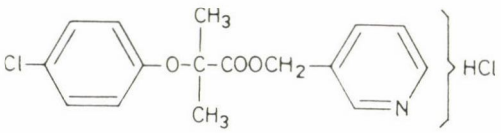
Az elsődleges prevenciós programok közé tartozik KRASNO és KIDERA (1972) tanulmánya, amelyet az Egyesült Államok 3286 férfi pilótáján végeztek. A tanulmány megállapította, hogy a klofibrattal kezelt csoportban a koronaria szívbetegségben megbetegedettek száma csökkent, így például a szívinfarktus évi 6,6 ezrelékről 1,89 ezrelékre csökkent, viszont a kedvező hatás nem állt összefüggésben a gyógyszer hipolipidémiás hatásával. A kezelt és nem-kezelt csoportok mortalitása között nem találtak különbséget [56]. A legátfogóbb tanulmányt a klofibrat, mint elsődleges preventív gyógyszer kiértékelésére az Egészségügyi Világszervezet szervezte meg nemzetközi kooperációban (HEADY 1973) [57]. A tanulmány célja a 30—59 éves férfi korosztály vizsgálata. A vizsgált személyek egészségesek, de magas vagy enyhén magas lipidszinttel rendelkeznek. A tanulmány lezárását 1976-ra tervezték, és kiértékelése feltehetően nemcsak a klofibrat elsődleges prevencióban való felhasználására,

hanem általában az arteriosclerosis és a lipidmetabolizmus rendellenességek összefüggésére is információt fog adni.*

A szabadalmi irodalomban fellelhető klofibrat-származékokat: sókat, észtereket és amidokat WITTE (1975) ismerteti részletesen [58]. Ezek közül



etofibrat (Lipo-Merz)



klofinol

kiemelhető az *etofibrat*, kémiai nevén; α-(4-klór-fenoxi)-izobutiril-β-nikotinoil-glikol, melyet klofibrinsavból állítottak elő etilén-glikollal történő észteresítés, majd nikotinsav-kloriddal való acilezés útján (SCHERM—PETERI 1973) [59]. STERNER és SCHULTZ (1974) vizsgálatai szerint a klofibrinsav fenti észtere kedvezőbb hatású Wistar-patkányon, mint a klofibrat és nikotinsav kombinációja [60], amit klinikai eredmények is alátámasztanak (KNÜCHEL 1974) [61]. A klofibrinsav egy másik észterével, a *klofinollal* (kémiai neve: 3-piridilmetil-α-(4-klór-fenoxi)-izobutirát, több fajon jobb farmakológiai eredményeket írtak le, mint a klofibrinsav és a 3-(hidroxi-metil)-piridin kombinációjával (MARMO 1974) [62].

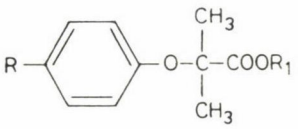
5. A klofibrat analógjai

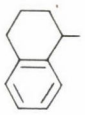
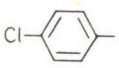
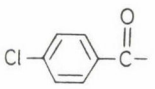
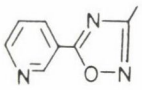
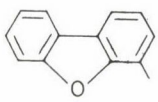
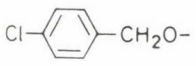
A klofibrathoz legközelebb álló analóg "ariloxi-izobutirát" szerkezeti elemet tartalmaznak, azaz a klofibrat 4-klór szubsztituensét egyéb csoportokkal helyettesítik (4. táblázat).

* A kézirat benyújtása után megjelent a WHO jelentése (Br. Heart J. 1978, **40**, 1069), mely szerint a *klofibrat* bár jelentősen csökkentette a nem-végzetes infarktusok számát, ugyanakkor ez az összhalálozások alakulásában nem jelentkezett. A *klofibrat*-tal kezelt személyeknél növekedett a műtétes epekövek száma.

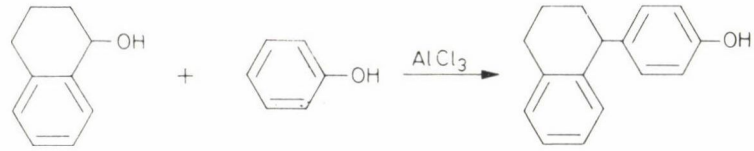
4. táblázat

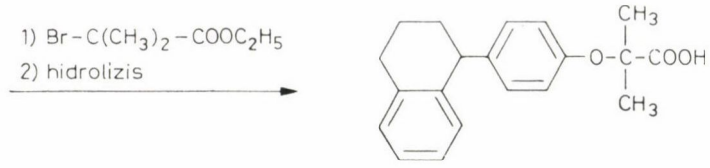
Ariloxi-izobutirátok



	R_1	Név	Irodalom
	H	nafenopin, Melipan, Su 13,437	(60)
	CH_3	metilklofenapat lCl 55,695	(65)
	$CH(CH_3)_2$	*fenofibrat*, Lipanthyl, LF-178	(69)
	C_2H_5	AT-308	(75)
	C_2H_5	—	(76)
	H	—	(77)

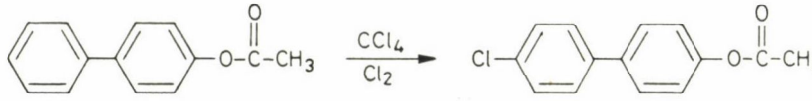
A *nafenopin* (Melipan, Su-13437), kémiai neve: 2-metil-2-[*p*-(1,2,3,4-tetrahidro-1-naftil)-fenoxi]-propionsav felfedezése Hess és Bencze (1968) nevéhez fűződik [63]. Előállítása a következő reakcióút szerint történt: fenolt 1,2,3,4-tetrahidro-1-naftollal Friedel—Crafts-reakcióban alkileztek, és az új *p*-szubsztituált fenolt etil-α-bróm-izobutiráttal éteresítették, majd az észtert karbonsavvá hidrolizálták:

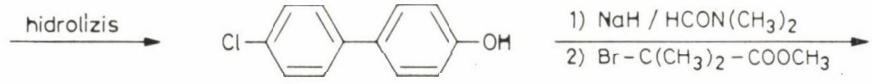


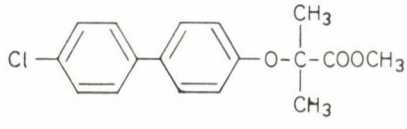


nafenopin

A klofibrathoz hasonlóan triglicerid-csökkentő hatása meghaladja a koleszterincsökkentő hatását, valamint in vitro gátolja az acetil-CoA karboxilázt (MARAGOUDAKIS 1969) [64]. A kezdeti klinikai eredményekben elsősorban triglicerid-csökkentő hatását emelték ki, és a II. típusú hiperlipoproteinémiában is hatékony volt (BERKOWITZ 1970) [65]. A klinikai kipróbálásból azonban visszavonták, mivel patkányokon hosszabb kezelés hatására májkárosítónak bizonyult (RUSSO—MENDLOWITZ 1971) [66]. A továbbiakban a nafenopint elsősorban mint farmakológiai modellvegyületet vizsgálták. MEIJER, BOGNACKI és LEVINE (1975) megállapították, hogy a nafenopin hepatomegális és choleretikus (epehajtó) hatása összefüggésben áll azzal, hogy csökkenti a szerves anionok transzportját [67].







metilklofenapat (ICI 55,695)

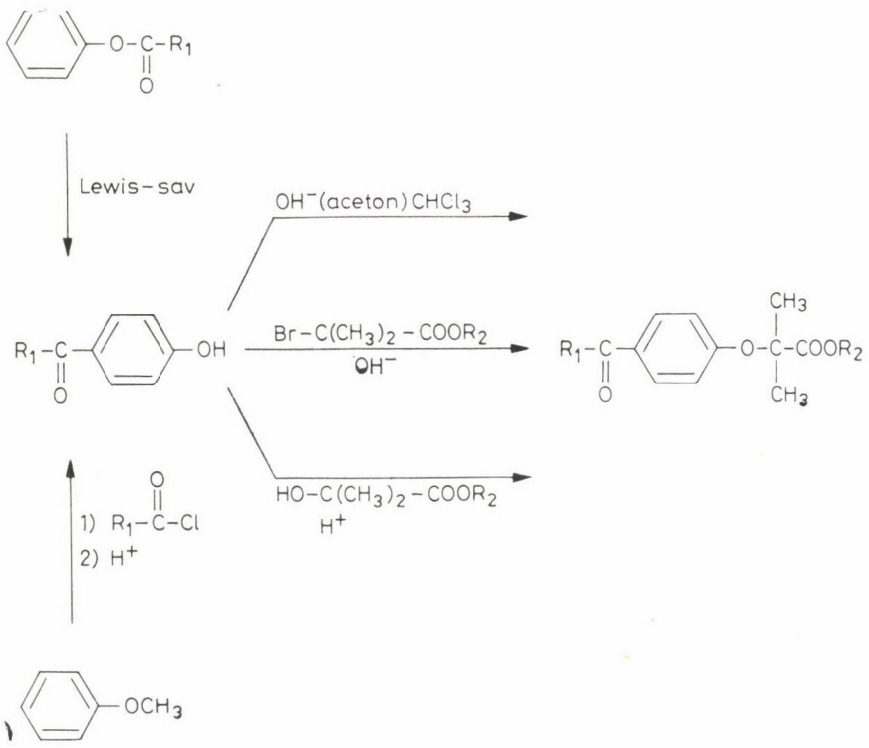
A metilklofenapat (ICI 55,695), kémiai neve: 4-(4-klór-fenil)-fenoxi--izovajsav-metil-észter előállítása, hatásának felismerése LEIGH, PLATT és THORP (1968) nevéhez fűződik [68]. Metil-α-bróm-izobutirát és 4-(*p*-klór--fenil)-fenol Williamson-reakciójával állították elő [69].

Normolipidémiás patkányon és kutyán már 1 mg/kg/nap per os dózisban hatékony. CRAIG és WALTON (1972) kedvező klinikai eredményekről számolt be II. típusú hiperlipoproteinémiás betegeknél [70]. A metilklofenapotot a fentiek ellenére visszavonták, mivel rágcsálókon tartós toxikus tüneteket észleltek (CRAIG 1972) [71].

Alkanoil- és benzoil-fenoxi-ecetsavak hipolipidémiás hatása és szerkezete közötti összefüggéseket vizsgálták SORNAY és munkatársai (1976) [72]. Előállításuk két lépésben valósítható meg:

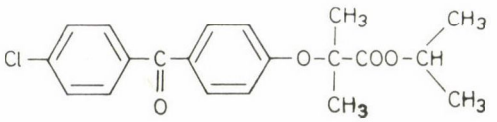
1. lépés; karbonsavak fenil-észtereinek Fries-átrendeződése 4-alkanoil-, illetve 4-aroil-fenollá vagy ezek előállítása anizolból Friedel—Crafts-reakcióval, majd az éterkötés bontása útján,

2. lépés; a fenoxi-izobutirát képzése Galimberti-reakcióval, Williamson- reakcióval vagy α-hidroxi-izovajsav segítségével:



A hatás és szerkezet közötti összefüggesek sok analógiát mutatnak a klorofibrat-sorban elért korábbi eredményekkel. Ha R_1 szubsztituena alkil-,

cikloalkil- vagy fenilcsoport volt, a vegyületek gyakorlatilag hatástalanok voltak; kiemelkedő hatást észleltek viszont 50, illetve 100 mg/kg/nap per os kezelésben normolipidémiás és Tritonnal előkezelt hiperlipidémiás patkányokon R_1 = 4-klór-fenil-csoport esetén. A szabad karbonsav azonban toxikusabb az észtereinél (analógia a klofibrattal). Az észterek közül az izopropilésztert választották ki *(fenofibrat*, Lipanthyl, LF-178: R_1 = 4-klór-fenil, R_2 = izopropilcsoport). Kémiai neve: izopropil-2-[4'-(*p*-klór-benzoil)-fenoxi]-2-metil-propionát:



fenofibrat (Lipanthyl, LF-178, proktofen)

A farmakológiai vizsgálatokban klofibratot alkalmaztak referenciavegyületként; a fenofibrat összlipoidokra kifejtett hatása 100 mg/kg/nap dózisban mintegy kétszerese a 300 mg/kg/nap dózisban alkalmazott klofibraténak. A koleszterincsökkentő hatás mértéke nem tér el lényegesen a klofibratétól. Szintén okoz reverzibilis hepatomegáliát, és hathónapos patkány-toxicitási vizsgálatok során a transzaminázszint (SGPT) átmeneti emelkedését észlelték (GURRIERI és munkatársai 1976) [73].

A fenofibrát metabolizmus vizsgálatai céljából előállították a karbonilszénatom ^{14}C-gyel jelzett vegyületet (LUU DUC 1976) [74]. A jelzett fenofibrattal patkányon és kutyán 7—24 óra, emberen 7 óra felezési időt találtak a plazmában. Kromatográfiás vizsgálatok szerint a fenofibratnál a legfontosabb biotranszformáció az észter hidrolízise, majd a szabad karbonsav vízoldékony származékká konjugálódik. Kisebb mértékben az aromás keton alkohollá redukálódik (BRODIE 1976) [57].

Klinikai vizsgálatok szerint II. *a*) és II. *b*) típusú hiperlipoproteinémiás betegeken a fenofibrattal 20—36% koleszterin- és 30—50% triglicerid-csökkentő hatást lehetett elérni (ROUFFY 1976) [76], (WÜLFERT 1976) [77].

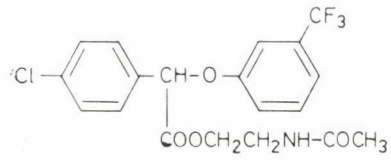
Az AT-308 jelzésű vegyület, kémiai neve: 3-[4-(1-etoxi-karbonil-1-metiletoxi)-fenil]-5-(3-piridil)-1,2,4-oxadiazol (4. táblázat). IMAI és munkatársainak (1973) farmakológiai vizsgálatai alapján patkányok 100 mg/kg/nap dózisban hatékony koleszterincsökkentő [78], de trigliceridre nem fejt ki hatást. Kémiai és farmakológiai irodalmát WITTE monográfiája foglalja össze [58].

BONDESSON és munkatársai (1974) [79] vizsgálták a 2-(dibenzofuranil-oxi)-2-metil-propionsav-származékok szerkezete és lipidcsökkentő hatása közötti összefüggéseket. A vegyületeket különféle hidroxi-dibenzofurán és 1,1,1,-triklór-*terc*-butil-alkohol lúgos közegben végzett reakciójával vagy a meg-

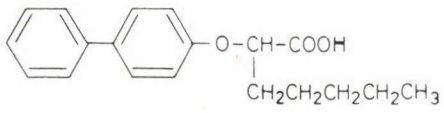
felelő brómészter segítségével Williamson-reakcióval állították elő. Az etil-2-(4-dibenzo-furaniloxi)-2-metil-propionát (4. táblázat) egéren és patkányon a klofibratnál kisebb dózisszinten jelentős mértékben csökkenti a koleszterin- és a triglicéridszintet. A hatást kimutatták spontán hiperlipidémiás öreg patkányokon is.

Miyoshi, Fukami és Sako (1974) azt találták, hogy a 2-[4-/4-klór-benziloxi/-fenoxi]-izovajsav (4. táblázat) patkányon jelentős hipolipidémiás hatást mutat, például a fenofibrat aktív metabolitjához, a fenofibrinsavhoz képest [80].

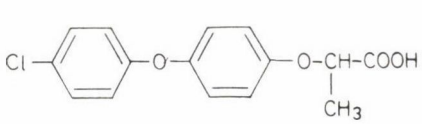
Az egyéb klofibrat-analógokat csak egy közös szerkezeti elem jellemzi: az ariloxi-ecetsav struktúra (kivétel csupán az ICI 55,897 jelű vegyület, amely a metilklofenapattal áll szoros kapcsolatban):



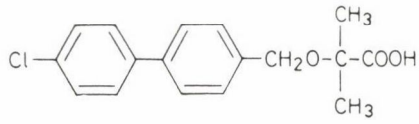
halofenat (MK 185)



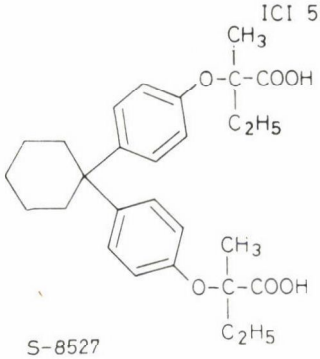
GP 45695



HCG 004

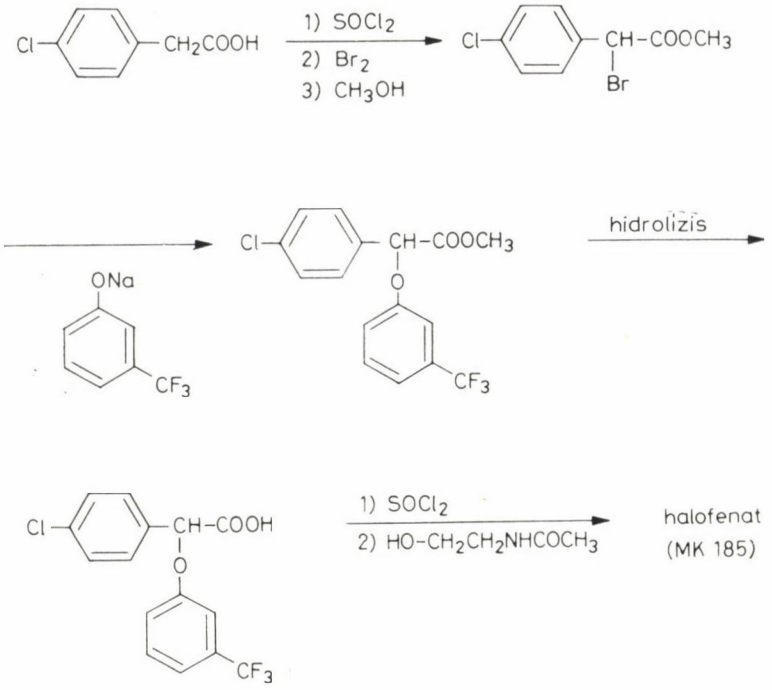


ICI 55,897



S-8527

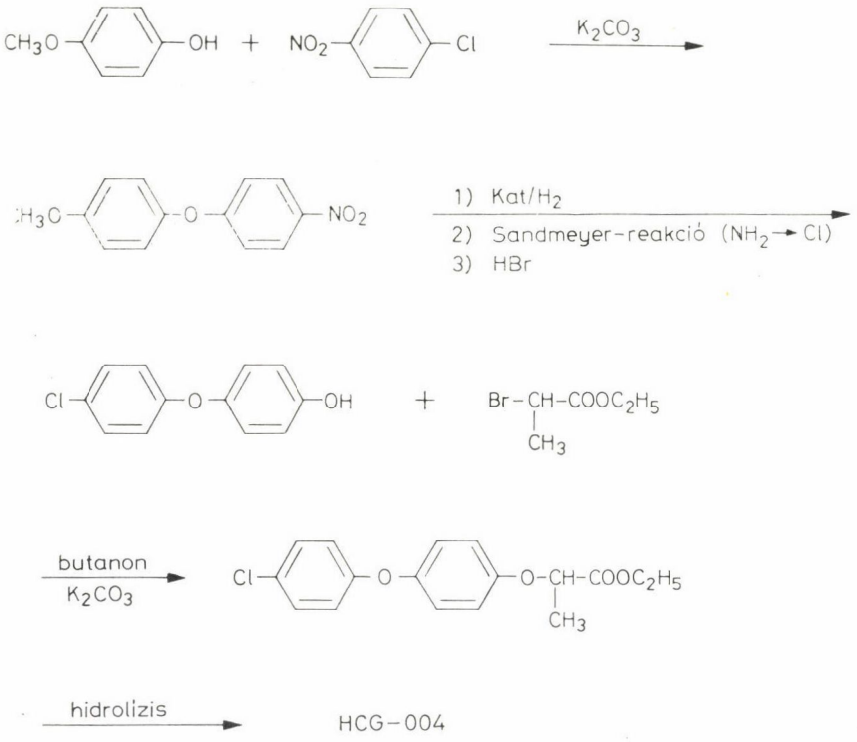
A *halofenat*, kémiai neve: 2-(*p*-klór-fenil)-2-(α,α,α-trifluor-*m*-toliloxi)-ecetsav-β-acetilamino-etilészter, előállítása Bolhofer (1966) nevéhez fűződik [81]. Az előállítás lépései: 4-klór-fenil-ecetsavból savklorid készítése, majd α-helyzetben brómozás, észterezés, Williamson-reakció 3-trifluormetil-fenollal, hidrolízis karbonsavvá, savklorid készítése és végül *N*-acetil-etanol-aminnal észteresítés:



A halofenat patkányon a klofibrattnál mintegy hatszor erősebb koleszterin-, triglicerid-, foszfolipid- és szabad zsírsav szint csökkentőnek bizonyult (Gilfillan, 1971) [82]. A klinikai vizsgálatokat 500—1000 mg/nap dózisban végezték és Berkowitz (1971) adatai szerint [83] IV. típusú hiperlipoproteinémiás betegeken átlagosan 45%-os trigliceridszint csökkenést eredményez, de koleszterinre gyakorlatilag nem hat. Jelentős viszont húgysavszint-csökkentő hatása (átlagosan 30%). A metabolizmusvizsgálatok azt mutatják, hogy a halofenat szabad karbonsavvá alakul át, amely a plazmaproteinekhez kötődik. Emberen a plazmában felezési ideje 24 óra (Hucker 1971) [84]. A klofibratnál nagyobb mértékben csökkenti a szérum húgysavszintet, húgysavürítő hatása a *Probenecidének* mintegy fele (Ryan 1975) [85]. Vizsgálták hatásmechanizmusát izolált patkány hepatocytákon és azt találták, hogy a klofibratnál mintegy 30-szor aktívabban gátolja acetátnak celluláris lipidekbe való beépülését (Homcy 1974) [86].

A HCG 004 jelű vegyület kémiai neve: 2-[4-(4'-klór-fenoxi)-fenoxi]-propionsav. Előállítását Granzer és Nahm (1973) [87] valósította meg:

Kálium-karbonát jelenlétében reagáltattak 4-metoxi-fenolt 4-nitro-klór-benzollal és a 4-(4'-klór-fenoxi)-nitro-benzolt aminná redukálták, majd az aminocsoportot Sandmeyer-reakcióval klórra cserélték és a metoxicsoportot hidrogén-bromiddal eltávolították. A 4-(4'-klór-fenoxi)-fenolt d,l-etil-α-bróm-propionáttal éteresítették, és végül a karbonsav-észtert metanolos nátrium-



-hidroxiddal hidrolizálták. A HCG 004 királis molekula, de nem található adat az optikai aktivitás és biológiai hatás függésére. Hím patkányon 1 mg/kg/nap dózisban aktív lipidszintet-csökkentő és a hatás dózisfüggő. A klofibratnál lényegesen aktívabb koleszterinszintet csökkentő hatása meghaladja a nafenopinét.

Baschang és Morel (1969) állította elő a GP 45699 jelű vegyületet (kémiai neve: 2-(4-bifenililoxi)-heptánsav. 4-fenil-fenol és etil-α-bróm-α--n-pentil-acetát Williamson reakcióval [88]. Klinikai vizsgálatok (Gustafson 1973) alapján II. típusú hiperlipoproteinémiás betegeken hatékonynak bizonyult 0,75 g/nap dózisban, viszont már 1,5 g/nap dózis májkárosításra utaló tüneteket okozott [89].

Stone, Wain és Thorp (1974) vizsgálatai szerint a ICI 55,897 jelű vegyület, kémiai neve: α-/*p*-klór-fenil-benziloxi/-izovajsav (11.) farmakológiai hatását jellemzi, hogy állatkísérletekben a metilklofenapathoz hasonló, viszont humán vizsgálatokban ezt nem sikerült reprodukálni [90].

Az S-8527 jelzésű vegyület, kémiai neve: 1,1bisz[4'-/1''-karboxi-1''--metilpropoxi/-fenil]-ciklohexán. Nakamura és munkatársai állították elő (1971) [91]. A farmakológiai vizsgálatok szerint (Toki 1973) az S-8527 patkányon a klofibratnál tízszer kisebb dózisban (10—30 mg/kg/nap) hatéko-

nyan csökkenti a koleszterin- és trigliceridszintet, ugyanakkor szignifikáns májnövekedést nem okoz [92]. A máj triglicerid-tartalmát a klofibrattal ellentétben csökkentette. KRITCHEVSKY és TEPPER (1973) szerint az S-8527 hatásmechanizmusában mind a koleszterin-szintézis gátlása, mind a lipoproteinek májból való felszabadulásának gátlása szerepet játszik és a klofibrattól nem tér el [93].

WITIAK és munkatársai (1975) megállapították [94], hogy a 9-klór--2,3-dihidro-5H-1,4-dioxepino[6,5-b] benzofurán a klofibrathoz hasonlóan csökkenti a koleszterin- és trigliceridszintet, de a klofibrattal ellentétben a hidrolízis terméke: az 5-klór-3-/2'-hidroxi-etoxi/-2-benzofurán-karbonsav biológiailag inaktív. Az "enol-lakton" hidrolízis sebessége in vitro patkány plazmában 37 °C-on egy nagyságrenddel kisebbnek adódott a klofibraténál.

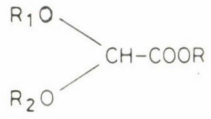
6. A glioxilsav-fenilacetálok gyógyszerkémiája [95]

A klofibrat-analóg kutatás folytatásának tekinthető a glioxilsav-fenilacetálok vizsgálata. Kémiai szempontból azonban eltérőek, mivel a klofibrat és analógjaiban a karbonsavak α-helyzetben szereplő éterkötés helyett acetálszerkezet van.

A kutatómunka csaknem egyidőben indult Svájcban (Sandoz) és az Egyesült Államokban (Richardson-Merrell Inc.), és 1968-tól kapcsolódott a kutatómunkába az EGYT Gyógyszervegyészeti Gyár.

6.1. *Nyílt szénláncú glioxilsav-fenilacetálok*

A glioxilsav nyílt szénláncú acetáljai közül elsősorban fenilacetáljai jelentősek. Ez utóbbiak közül először a halogénezett származékokat vizsgálták inszekticid, herbicid és antibakteriális hatásra. Így SYNERHOLM (1945)

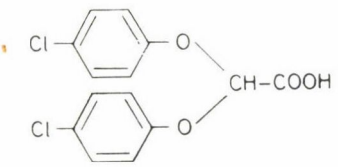


(R_1, R_2 = aril, alkil, cikloalkil)

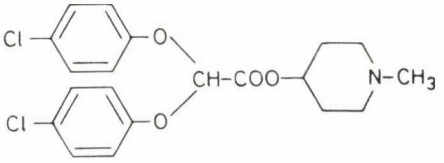
nyílt szénláncú glioxilsav-acetálok

diarioloxi-ecetsavaknak a növények növekedésére gyakorolt hatását vizsgálta [96]. ETTEL (1951) a herbicid és fungicid hatásukat vizsgálta [97]. OKAZAKI (1966) a baktericid és inszekticid hatásokat tanulmányozta, valamint a bisz/*o*- és *p*-klór-fenoxi/-ecetsav-származékok szerkezete közötti összefüggéseket

[98]. BRUNET (1964) a bisz(4-klór-fenoxi)-acetamid, valamint a bisz/2,4--diklór-fenoxi/-acetamid nitrogénen szubsztituált származékairól megállapította, hogy azok jelentősebb herbicid hatással nem rendelkeznek [99]. GRIOT (1966) ebben a vegyületcsaládban a lipidmetabolizmusra igen aktívan ható vegyületeket talált, így a bisz(4-klór-fenoxi)-ecetsavat [100] és kiemelkedő hatású észterét, az 1-metil-4-hidroxi-piperidil-bisz(4-klór-fenoxi)-acetátot (SaH 42-348) [101].



bisz(4-klór-fenoxi)-ecetsav



SaH 42-348

Hím Wistar-patkányon a SaH 42-348 kilencszer aktívabb a klofibratnál (TIMMS 1969) [102]. A SaH 42-348 a bisz(4-klór-fenoxi)-ecetsav "pro-drug"-ja ugyanis kevésbé toxikus, a szervezetben viszont a karbonsavvá metabilozálódik. In vivo körülmények között a SaH 42-348 nem gátolja a koleszterin bioszintézisét, ellentétben a klofibrattal. BERKOWITZ (1969) II. típusú hiperlipoproteinémiás betegeken a SaH 42-348-at hatékony gyógyszernek találta [103].

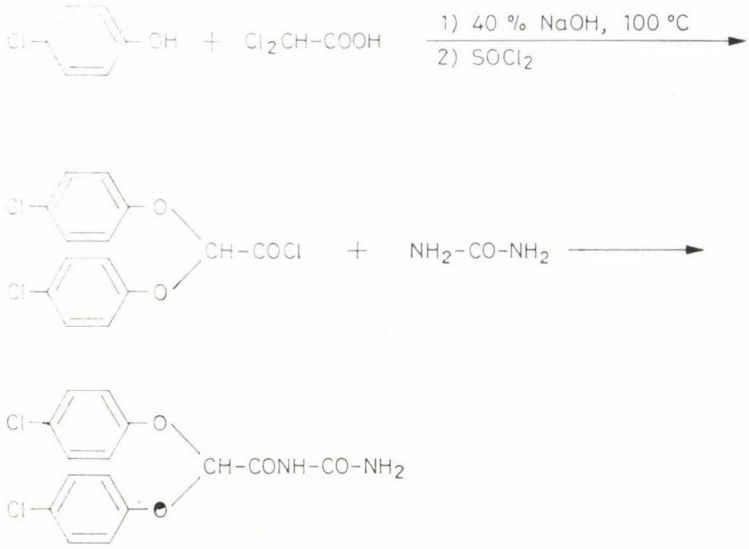
A nyílt szénláncú glioxilsav-fenilacetálok között az utóbbi években sikerült több hatás és szerkezet közötti összefüggést találni, melyek a következők:

a) A glikolsav-fenilacetálok aromás gyűrűi szükségesek a hipolipidémiás hatás létrehozásához, a bisz/*transz*-4-klór-ciklohexiloxi/-ecetsav nem mutat számottevő koleszterin- és triglicerid-csökkentő aktivitást (FISCHER és mts.-i, 1973) [104].

b) Kitüntetett szerepe van a két 4-klór szubsztituensnek, mivel a vegyes glioxilsav-fenilacetálok, melyek a 4-es helyzetben klórt nem tartalmaznak, kevésbé aktívak, mint a bisz(4-klór-fenoxi)-ecetsav és jelentékeny aktivitás csak ott jelentkezik, ahol 4,4' helyzetben klórszubsztituens volt (FISCHER és mts.-i 1973) [105].

c) Amennyiben a nyílt szénláncú glioxilsav-acetál α-helyzetében a hidrogénatom 4-klór-fenoxi-, illetve alkoxi-karbonil-csoporttal van helyettesítve, a biológiai hatás jelentősen csökkent [106], [107].

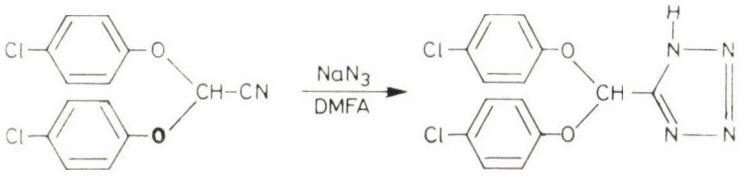
Számos diariloxi-ecetsav és diariloxi-malonsav szintézise útján sikerült a bisz/4-klór-fenoxi/-ecetsav egy új "pro-drug"-ját előállítani; a bisz/4-klór--fenoxi/-acetilkarbamidot (MIKITE és mts.-i 1972) [107, 108]:



(EGYT-1299, M-451, Kemular)
bisz(4-klór-fenoxi)acetil-karbamid

Az EGYT-1299-et szubakut kísérletekben orálisan adva normo- és hiperlipidémiás patkányoknak lényegesen aktívabb a klofibratnál (MADERSPACH 1974) [109]. Minimális koleszterin-, illetve triglicerid-csökkentő dózisa 3, illetve 10 mg/kg/nap. Triton WR-1339-el indukált hiperlipidémiában is hatékony, ellentétben a klofibrattal. Mivel in vivo gátolja a radioaktív acetát szérum-, illetve májkoleszterinbe való beépülését, feltehetően beavatkozik a koleszterin-bioszintézisbe. A klinikai vizsgálatok megerősítették a farmakológiai eredményeket, különféle hiperlipidémiás betegekben a klofibratnál hatékonyabbnak bizonyult, és a betegek cukortoleranciáját is javította (MADERSPACH 1976) [110].

A bisz(4-klór-fenoxi)-ecetsav karbonsavcsoportját tetrazolgyűrűvel helyettesítve elkészítették az 5-[bisz-/4-klór-fenoxi/-metil]-tetrazolt (BUCHANAN 1973), bisz/4-klór-fenoxi/-acetonitrilből nátrium-aziddal dimetil-formamid oldószerben ammónium-klorid jelenlétében [111]:

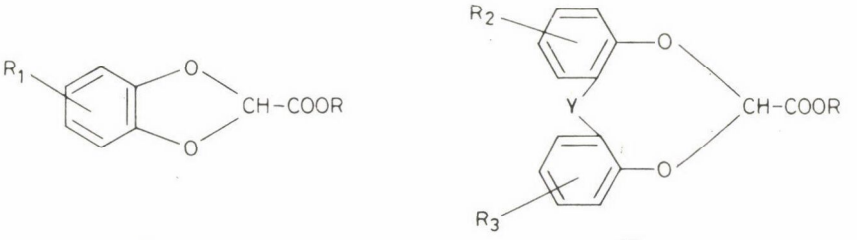


5-[bisz(4-klór-fenoxi)-metil]-tetrazol előállítása

A tetrazolszármazéknak 100 mg/kg/nap dózisban szignifikáns koleszterin- és triglicid-csökkentő aktivitása van, ami nagyobb, mint a klofibraté, de kisebb, mint a SaH 42-348 aktivitása.

6.2. *Heterociklusos glioxilsav-fenilacetálok*

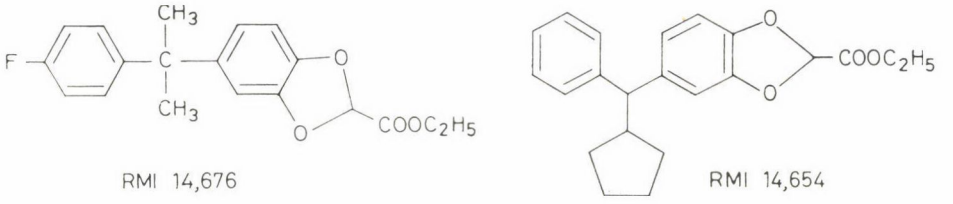
A heterociklusos glikolsav-fenilacetálok egyik csoportját képezik a benzodioxol-származékok



I. II.

heterociklusos glioxilsav-fenilacetálok

melyek között GRISAR (1974) új hipolipidémiás hatású vegyületeket talált [112]. Az egyik vegyület, az etil-5-(4-fluor-α,α-dimetilbenzil)-1,3-benzodioxol-2-karboxilát (RMI 14,676) hím Wistar-patkányon 44 mg/kg/nap (per os) dózisban 4 napi kezelés után 41% koleszterin-, és 81% triglicerid-szintcsökkenést eredményezett, a májsúly 38%-os növekedése mellett. Egy másik kiemelkedő hatású származék, az RMI 14,654: etil-5-(1-fenil-1-ciklopentil)-metil-1,3-benzodioxol-2-karboxilát, amely hepatomegáliát alig okoz, hatékonysága viszont nem haladja meg a klofibratét.



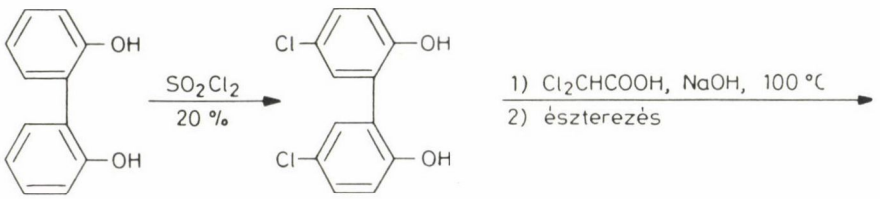
RMI 14,676 RMI 14,654

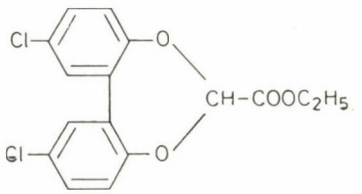
benzodioxol-származékok

A heterociklusos glioxilsav-fenilacetálok másik csoportját képezik a diariloxi-ecetsavval rokon heterociklusos származékok. Ezek közül eddig három vegyületcsaládot állítottak elő, és vizsgálták a vérlipidszintre gyakorolt hatásukat:

a) dibenzo[d,f] [1,3] dioxepin-6-karbonsav (Y = vegyértékkötés)
b) dibenzo[d,g] [1,3] dioxocin-6-karbonsav (Y = CH_2, CH_3-CH)
c) dibenzo[d,g] [1,3,6] dioxatiocin-6-karbonsav (Y = S, SO, SO_2) származékait.

A dibenzo[d,f][1,3]dioxepinek kiindulási anyaga a kőszénkátrányban előforduló 2,2'-dihidroxi-bifenil. HEWGILL és HEWITT [113] oxovegyületekkel, illetve acetáljaikkal savkatalizált reakcióban a 2,2'-dihidroxi-bifenilt dibenzo [d,f] [1,3] dioxepinné ciklizálta. A ciklizáció másik útja a 2,2'-dihidroxi-bifenil reakciója geminális dihalogénszármazékokkal, így BRESLOW és MOHÁCSI [114] nitrogén atmoszférában 2,2'-dihidroxi-bifenil-dinátrium-sót etil-dibróm-acetáttal ciklizálta. A bisz/4-klór-fenoxil/-ecetsavhoz szerkezetileg hasonló 2,10-diklór-6-etoxikarbonil-dibenzo [d,f] [1,3] dioxepint FISCHER és munkatársai [115] és NAJER [116] egymástól függetlenül két lépésben állították elő. Az első reakciólépésben a 2,2'-dihidroxi-bifenilt szulfuril-kloriddal viszonylag kis nyeredékkel 2,2'-dihidroxi-5,5'-diklór-bifenillé klórozták [117], a főtermék 2,2'-dihidroxi-3,3'-diklór-bifenil, majd diklór-ecetsavval 40%-os nátrium-hidroxid-oldat segítségével 40%-os termeléssel ciklizálták:





2,10-diklor-6-etoxikarbonil-dibenzo[d,f][1,3]dioxepin

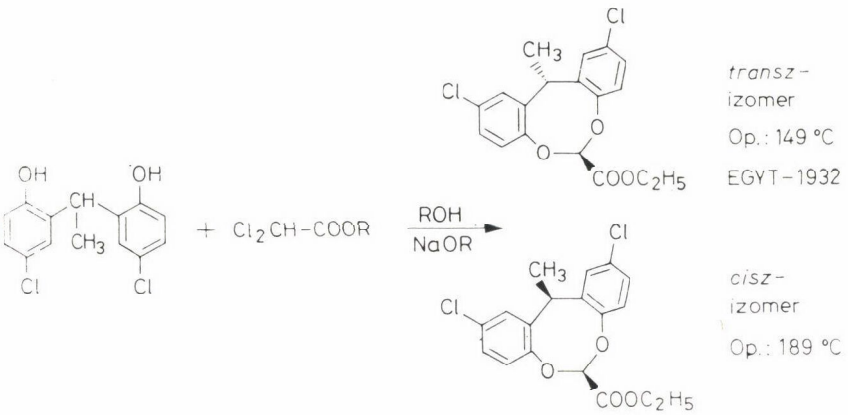
A 2,10-diklór-6-etoxikarbonil-dibenzo [d,f] [1,3] dioxepinnek a klofibrathoz képest kiemelkedő lipidszint-csökkentő hatása van (30 mg/kg/nap per os dózisban patkányokon 15% koleszterin- és 44% trigliceridszint-csökkenést eredményez), amely kisebb ugyan, mint a bisz/4-klór-fenoxi/-ecetsavé, viszont hepatomegáliás hatása is kisebb. A 2,10-dibróm-analóg azonos dózisban csaknem inaktív [95].

Dibenzo[d,g][1,3]dioxocineket először RETTER (1955) állított elő [118], éspedig a 12-fenil-származékot a bisz-fenol és metilén-klorid híg nátrium-hidroxid-oldatban történő kondenzációjával. A terméket textíliák impregnálására alkalmazták. ADAMS (1958) hexaklorofénből metilén-bromiddal butanolban nátrium-butilát segítségével metilén-étert készített [119], amelynek bakteriosztatikus hatása eléri a hexaklorofénét. PROCHASKA (1961) 12H-

-dibenzo[d,g][1,3]dioxocin-6-on-származékot állított elő 2,2'-dihidroxi-difenil-metán-származékokból foszgénnel diklór-metánban piridin jelenlétében [120]. A termékből szálhúzásra alkalmas polimerek nyerhetők. JOHNSON és FLEMING (1969) előállította a 2,10-diklór-6-metoxikarbonil-12H-dibenzo-[d,g][1,3]dioxocint (Treloxinat) [121], amelynek lipidszintcsökkentő hatása nagyobb, mint a klofibraté, és hatása nem jár a májlipidek felhalmozódásával (KARIYA—BLOHM 1971) [122].

A Treloxinátot 2,2'-dihidroxi-5,5'-diklói-difenil-metán (diklórofén) és diklór-ecetsav kálium-karbonát segítségével történő reakciójával állították elő.

Új, hatékony lipidcsökkentőhöz sikerült jutni a 2,10-diklór-6-etoxikarbonil-12H-12-metil-dibenzo[d,g][1,3]-dioxocin *cisz-transz* izomerjeinek előállítása útján (FISCHER és mts.-i 1974) [123]:



12-metil-dibenzo[d, g][1, 3]dioxocin-6-karbonsavak

A reakció kiindulási anyagát, az 1,1-bisz(2-hidroxi-5-klór-fenil)-etánt (továbbiakban: metil-diklorofén) 4-klór-fenol és paraldehid 75%-os kénsavban 0—5 °C-on történő kondenzációjával lehet előállítani (ELDRIDGE FAITH 1950) [124].

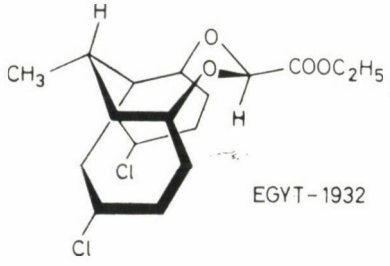
A metil-diklorofén-dinátriumsó és diklór-ecetsav-származékok reakciója a reakciókörülmények függvényében változó összetételű *cisz-transz* izomerkeverékeket szolgáltat (5. táblázat). A hosszabb reakcióidő és a magasabb

5. táblázat

Oldószer	R	Reakcióidő és hőmérséklet	Termelés (%)	Cisz/transz arány
butanol	butil	13^h, reflux	25	1/99
etanol	etil	12^h, reflux	15	20/80
DMF	Na	8^h, 100 °C	60	30/70
víz	Na	3^h, reflux	65	40/60

hőmérséklet a termodinamikailag stabilabb *transz*-izomer képződésének kedvez.

A *cisz*- és *transz*- 2,10-diklór-6-etoxikarbonil-12H-12-metil-dibenzo [d,g] [1,3] dioxocin-izomereket átkristályosítás útján tisztán szét lehetett választani, és szerkezetüket NMR spektroszkópiai úton határozták meg. Ennek alapján mindkét izomer boat-chair konformációban fordul elő és a 12-metil-szubsztituens térállása ekvatoriális, az eltérés a 6-etoxikarbonil-csoportok térállásában van; amely a *transz*-izomerben ekvatoriális, a *cisz*-izomerben pedig axiális:

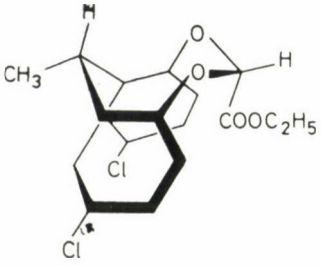


EGYT-1932

transz-izomer

NMR-adatok:

δ CH_3	1,63 d
δ 12H	4,98 q
δ 6H	4,88 s



cisz-izomer

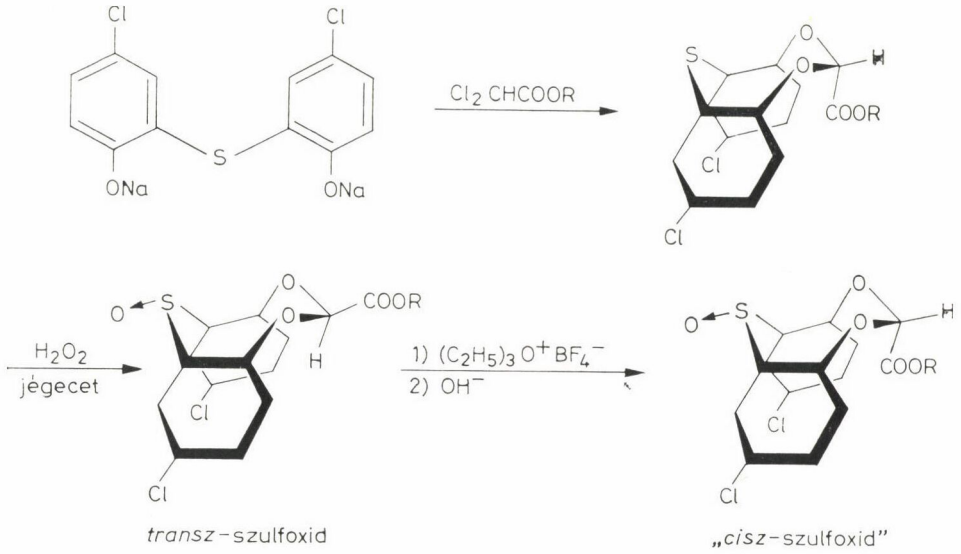
NMR-adatok

δ CH_3	1,84 d
δ 12H	4,06 q
δ 6H	5,40 s

12-metil-dibenzo[d, g][1, 3]dioxocin-6-karbonsavak

A dibenzo[d,g][1,3]dioxocin-karbonsavak lipidszintcsökkentő hatása szoros korrelációt mutat a térszerkezettel, éspedig a *transz*-izomer (EGYT-1932, CRISMEL) jelentős biológiai aktivitással rendelkezik (30 mg/kg/nap per os dózisban patkányokon 25% koleszterin- és 45% triglicerid-csökkenést eredményezett), míg a *cisz*-izomer inaktívnak bizonyult (Borsy, Maderspach, 1974) [123].

Végül a dibenzo [d,g] [1,3,6] dioxatiocinek sorában is találtak hatékony lipidcsökkentőket, bár aktivitásuk elmarad az előzőekben tárgyalt dioxocinkarbonsavakétól (Fodor és mts.-i. 1974) [125]. A 2,2'-dihidroxi-5,5'-diklór--difenil-szulfid-dinátriumsó és etil-diklór-acetát reakciójával állították elő a 2,10-diklór-6-etoxikarbonil-dibenzo [d,g] [1,3,6] dioxatiocint, amely a legaktívabb származék ebben a vegyületcsoportban. Hidrogén-peroxidos oxidáció jégecetben szelektíven a *transz*-szulfoxidot szolgáltatta, amely azonban a kálium-permanganátos oxidáció útján képződő szulfonnal együtt inaktív.



transz-szulfoxid „*cisz*-szulfoxid"

dibenzo[d, g][1, 3, 6]dioxatiocin-6-karbonsavak

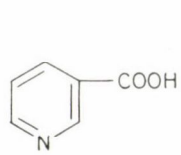
A *cisz*-szulfidhoz csak kerülő úton lehetett eljutni: a *transz*-szulfoxid JOHNSON-módszerével végzett invertálásával [126]. Az NMR-spektroszkópiai vizsgálatok szerint a szulfoxidcsoportok térállása a két izomerben azonos (ekvatoriális), az eltérés — a dioxocin-karbonsavakhoz hasonlóan — az etoxi-karbonil-csoportok térállásában van.

7. Nikotinsav és származékai

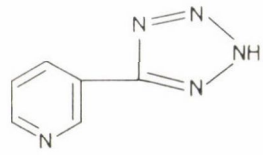
A nikotinsav (niacin) a vízoldékony vitaminok közé tartozik. Humán alkalmazásakor napi dózisa 15—18 mg. ALTSCHUL (1955) mutatta ki, hogy lényegesen nagyobb dózisban (3 g/nap) jelentékenyen csökkenti a koleszterin-szintet emberben [217]. Hatásmechanizmusában CARLSON vizsgálatai szerint a lipolízis gátlása a legfontosabb tényező [128]. A strukturizomer 4-piridin--karbonsav (izonikotinsav), valamint a 2-piridin-karbonsav (pikolinsav) csak igen csekély mértékben gátolja a lipolízist a nikotinsavhoz képest. LEVY és RIFKIND (1973) szerint a nikotinsav különösen a II.a típusú hiperlipoproteinémiában használható eredményesen [129]. A Coronary Drug Project vizsgálata szerint a nikotinsav nem váltotta be a hozzáfűzött reményeket a másodlagos megelőzés területén. A mortalitási arány a nikotinsavval kezelt csoportban alig különbözött a placebo-csoporttól. A nem-végzetes szívinfarktusok aránya 8,9% volt a nikotinsavval kezelteknél, míg a placebo-csoportban 12,2%. A 3 g/nap dózisban alkalmazott nikotinsav ugyanakkor súlyos mellékhatásokat is okozott (arrhythmia, gastrointestinalis zavarok, flushing). GAUT (1971)

további mellékhatásként plazmahúgysavszint emelkedést és szénhidrát-tolerancia csökkenést észlelt nikotinsav hipolipidémiás szerként való alkalmazásakor [130].

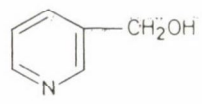
A nikotinsav analógjai között



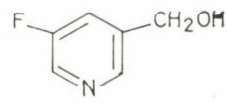
nikotinsav



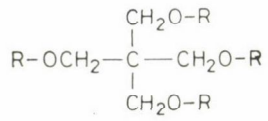
5-(3-piridil)-tetrazol

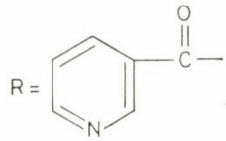


3-piridil-metanol



5-fluor-3-hidroximetil-piridin





pentaeritrit-tetranikotinát

tartósabb hatású és kevesebb mellékhatással rendelkező származékokat kerestek (24.). Ezekről a származékokról részletes áttekintést ad WITTE [58]. A pentaeritrit-tetranikotinát BRATTSAND és LUNDHOLM (1971) vizsgálatai szerint koleszterinnel etetett nyulakon a lipidek aortába való infiltrációját a nikotinsavnál hatékonyabban gátolja [131]. OLSSON, OROE és ROESSNER (1974) a pentaeritrit-tetranikotinátot 3 g dózisban hatékony koleszterin- és triglicerid-csökkentőnek találta emberen, ugyanakkor a szérumhúgysavszintet sem emelte [132].

HOLLAND és PEREIRA (1967) számos tetrazolszármazék között az 5-/3-piridil/-tetrazolt találta a legaktívabb szabadzsírsav csökkentőnek kutyán, bár in vitro gyengébben gátolja a lipolízist, mint a nikotinsav [133]. Hatása tartósabb a nikotinsavénál.

A nikotinsav redukált származéka, a 3-piridil-karbinol, a szervezetben nikotinsavvá oxidálódik, ami a hipokoleszterémiás hatását tartósabbá teszi. ZÖLLNER és WOLFRAM (1970) eredményesen használta a nikotinsavat és a 3-piridil-karbinolt xanthomatosis kezelésében [134].

BONDESSON, HEDBOM és MAGNUSSON (1975) a 3-piridil-metanol étereit vizsgálták és a metil-3-piridil-metil-éter-hidrokloriddal a nikotinsavénál erősebb hipolipidémiás hatást találtak [135].

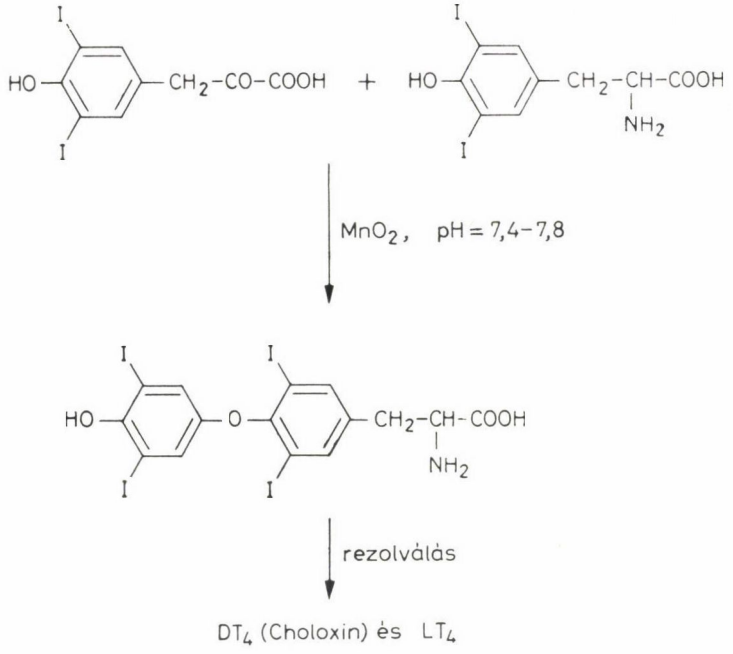
Végül ROWE és munkatársai (1973) szerint az 5-fluor-3-hidroximetil-piridin 200 mg dózisban a szívinfarktus után megemelkedett szabadzsírsav szintet csökkenti, és így enyhíti a végzetes arrhythmiák kialakulásának veszélyét [136].

8. Tiroxin és származékai

A tiroid harmonok serkentik a májban a koleszterin szintézisét, de még fokozottabban hatnak a koleszterin lebontására (KRITCHEVSKY 1964) [137]. Ezzel összhangban MIETTINEN (1968) azt találta [138], hogy a hypothyroid betegek hiperkoleszterinémiások, ami tiroid harmon kezelés hatására normalizálódik. A tiroid hormonok azonban nemcsak a koleszterin metabolizmusát serkentik, hanem általános hipermetabolizmushoz vezetnek (calorigen hatás), amelyhez cardiotoxikus mellékhatás is társul.

A természetes tiroid hormon, az LT_4 (kémiai neve: L-3,5,3',5'-tetrajód--tiroxin) ugyan lényegesen aktívabb hipokoleszterinémiás vegyület, mint a mesterséges D-antipód (DT_4, Choloxin), mégis az utóbbinak kedvezően csekély calorigen mellékhatása gyógyszerként való kipróbálását tette lehetővé (1969) [139].

A tiroxinok egyik legelőnyösebb szintézisútja a 3,5-dijód-4-hidroxifenil--piroszőlősav és 3,5-dijód-tirozin oxidatív kapcsolásán alapszik, amely a bioszintézis elvét követi (MELTZER, STANABECK 1961; [140]).



DT_4 (Choloxin) és LT_4

Tartós kezelésben azonban a DT_4 esetén is jelentkezik a cardiotoxikus mellékhatás és ezzel áll összefüggésben, hogy másodlagos megelőzésre szívinfarktuson átesett betegeknél alkalmazását le kellett állítani (Coronary Drug Project 1972) [141].

A tiroxinanalógok hatás és szerkezet közötti összefüggéseit részletesen ismerteti BENCZE (1969) [38] és WITTE (1975) [58].

KUWASHIMA és TSUBOL (1974) szerint a DL-α-metil-tiroxin-etilészter (CG-635) patkányon és nyúlon a klofibratnál aktívabb, a DT_4 aktivitásával megegyező hatású analóg, viszont nincsen cardiotoxikus és általános metabolizmusfokozó mellékhatása [142].

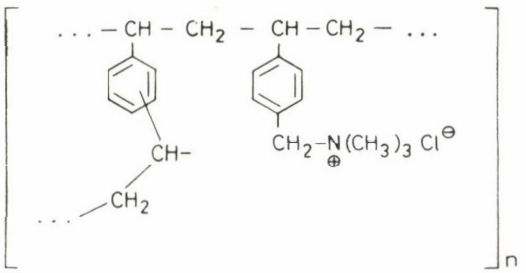
9. Anioncserélő gyanták

Az anioncserélő gyanták hatásmechanizmusának alapja, hogy az epesavakat a bélben részben megkötik, meggátolják újrafelszívódásukat, ami azt eredményezi, hogy kevesebb epesav vesz részt az enterohepatikus körfolyamatban és az egyensúly úgy jön létre, hogy fokozódik a koleszterin epesavakká történő oxidációja. Ez a mechanizmus magyarázza, hogy az ioncserélő gyanták kizárólag a koleszterin csökkentését eredményezik és alkalmazásuk a II. típusú hiperlipoproteinémiákra korlátozódik. Három anioncserélő epesavmegkötő gyanta került eddig részletes klinikai kipróbálásra:

a) cholestyramin
b) colestipol
c) secholex.

Fenti gyanták nem szívódnak fel, és így az eddigiekben tárgyalt farmakonokkal szemben a nem-abszorbeálódó lipidszintcsökkentők csoportját képezik.

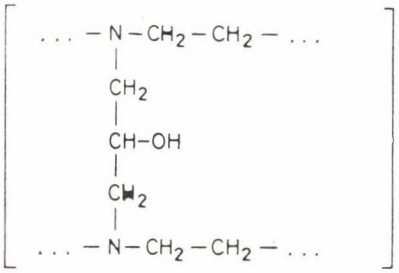
A kolesztiramin gyanta (Questran) a legelterjedtebb epesavmegkötő, ami egy sztirol-divinil-benzol-polimer vázon kvaterner ammónium-klorid-csoportokat tartalmaz.



A kolesztiramin gyantát TENNENT és munkatársai (1959) állították elő [143]. ^{14}C-jelzett kolesztiramin segítségével GALLO és SHEFFNER (1965) megállapította, hogy a gyanta a bélből nem szívódik fel [144]. CAREY és WILLIAMS (1961) a gyantát emberen hatékony epesavmegkötőnek találta [145]. Napi 12—14 g dózisban II.b típusú hiperlipoproteinémiás betegeken mintegy 20% koleszterincsökkentést lehetett elérni (CASDORPH 1970) [146]. A Coronary

Drug Project befejezése után 1974-ben a National Heart and Lung Institute (USA) elindította a kolesztiramin gyanta vizsgálatát elsődleges prevencióban II. típusú hiperlipoproteinémiás veszélyeztetteken [147].

A kolesztipol gyantát



tetrametilén-pentamin és epiklórhidrin kopolimerizációjával állítják elő. Összehasonlító vizsgálatok emberen azt mutatták, hogy hatékonysága és enyhe mellékhatásai a kolesztiramin gyantáéhoz hasonlóak (Glueck és mts.-i 1971) [148].

A polidexid gyanta (Secholex; poli[2-(dietilamino)-etil] poliglicerin--dextran hidroklorid), amelyet az ioncserélő kromatográfiában elterjedten használnak, Parkinson (1967) vizsgálatai szerint kutyán és kakason hatékonyan csökkenti a koleszterinszintet [149]. Emberen Gustafson és Lanner (1974) az LDL- és VLDL-frakciók szignifikáns csökkenését észlelték [150].

Mindhárom gyantaféleség hatékonyságát növelni lehet gyógyszerkombinációk segítségével. Előnyösnek találták az alábbi kombinációkat:

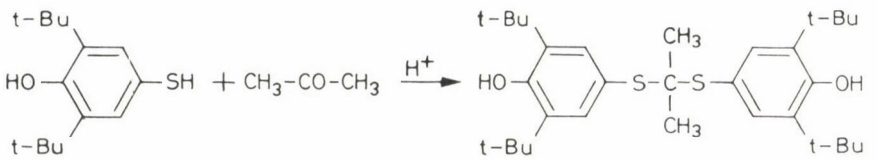
kolesztiramin gyanta és klofibrát (Tierney 1975) [151],
kolesztiramin gyanta és nikotinsav (Montafis és mts.-i 1971) [152],
kolesztipol és klofibrát (Goodman és mts-i 1973) [153] és végül
polidexid gyanta és klofibrát (Howard és Evans 1974) [154].

10. Újabb lipidszint-csökkentő vegyületek

Két strukturálisan új lipidcsökkentő vegyület rendelkezik eddig értékelhető farmakológiai-klinikai irodalommal: a *probucol* és a *tibrinsav*.

A probucolt (Biphenabid; DH-581; kémiai neve: 4,4'-/izopropilidenditio/-bisz/2,6-di-t-butil-fenol/) Neuworth és munkatársai állították elő (1970) [155] acetonból és 4-merkapto-2,6-di-t-butil-fenolból tioketál képzés útján:

Barnhart és munkatársai (1970) szerint a probucol hatékony hipokoleszterinémiás vegyület majmon, egéren és patkányon [156]. Kritchevsky (1971) mellékhatásként a májsúly növekedését észlelte, és a máj koleszterintartalma is megnövekedik [157]. Hatásmechanizmusára ellentmondó



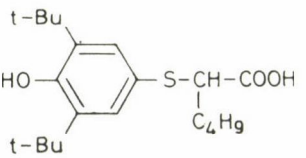
probukol
(DH-581)

adatok állnak rendelkezésre. MIETTINEN (1972) szerint a legdöntőbb faktor a koleszterinabszorpció gátlása [158]. A II. típusú hiperlipoproteinémiás betegekben átlagosan 27% koleszterincsökkenést mutatott ki. PARSONS szerint (1972) a probucol a koleszterin bioszintézisét gátolja az acetát és mevalonát átmenet között [159]. BARNHART és munkatársai szerint (1972) a májból a koleszterintartalmú lipoproteinek felszabadulását gátolja [160].

Bár a probucol trigliceridszintre kifejtett hatása bizonytalan, egyes klinikai adatok szerint szignifikáns trigliceridszint csökkentő hatással is rendelkezik: HARRIS és munkatársai (1974) [161], BROWN és munkatársai (1974) [162].

NEUWORTH és munkatársai (1970) vizsgálták a probucolanalógok hatás és szerkezet közötti összefüggéseit (155]. A t-butil-csoportok cseréje metilcsoportra, illetve a metilcsoportok cseréje etil-, butil- vagy fenilcsoportra a hatás csökkenését eredményezte.

A probucol egyik újabb analógja, a DH-990 (kémiai neve: 2-[/3,5--di-t--butil-4-hidroxi-fenil/tio]-hexansav/

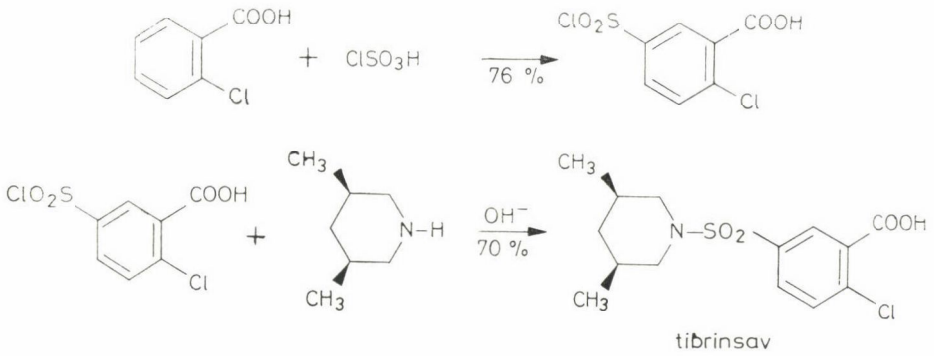


DH-990

RENZI és munkatársai vizsgálatai alapján — ellentétben a probucollal — patkányon a trigliceridszintet szignifikánsan csökkenti (1974) [163] és májsúlynövelő mellékhatása nincsen (KRITCHEVSKY és mts.-i 1976) [164].

Strukturálisan szintén új farmakon a tibrinsav (kémiai neve: 2-klór-5--/*cisz*-3,5-dimetil-piperidino-szulfonil/-benzoesav), melyet HOLLAND (1971) állított elő az alábbi reakcióúton [165]: *o*-klór-benzoesavból klórszulfonsavval 2-klór-5-klórszulfonil-benzoesavat készített, majd ezt híg lúgos közegben *cisz*-3,5-dimetil-piperidin-hidrokloriddal reagáltatta:

A *cisz*-3,5-dimetil-piperidin 3,5-lutidin Rh/csontszén katalizátor jelenlétében végzett hidrogénezése útján nyerhető.



tibrinsav

KRITCHEVSKY (1976) patkányon végzett farmakológiai vizsgálatai szerint a tibrinsav hatékony trigliceridszint csökkentő, a koleszterinszintet nem befolyásolja és mellékhatásként májsúlynövekedést okoz [164].

Trigliceridcsökkentő szerként hatékonyabb a klofibratnál, amit klinikai vizsgálatok igazoltak, így BIELMANN és BRUN (1975) 500—1250 mg/kg/nap [166]; RYAN (1974) 750—1000 mg/nap [167]; NOSEDA és SIRTORI (1974) 300—400 mg/nap [168] dózisban a tibrinsavat hatékonynak találta.

Hatásmechanizmusában valószínűleg jelentős szerepet játszik, hogy a tibrinsav a májban csökkenti az esszenciális triglicerid-prekurzor, az α-glicerofoszfát szintjét (PEREIRA és HOLLAND 1974) [169].

Ebben az összefoglalóban nem kerülnek ismertetésre a szabadalmi irodalomban megjelenő és csak minimális farmakológiai adattal rendelkező vegyületek. Ezekről több összefoglaló tanulmány jelent meg: PEREIRA—HOLLAND (1975) [170], HAMILTON—CHENG—SULLIVAN (1976) [171], SULLIVAN—CHENG—HAMILTON (1977) [172].

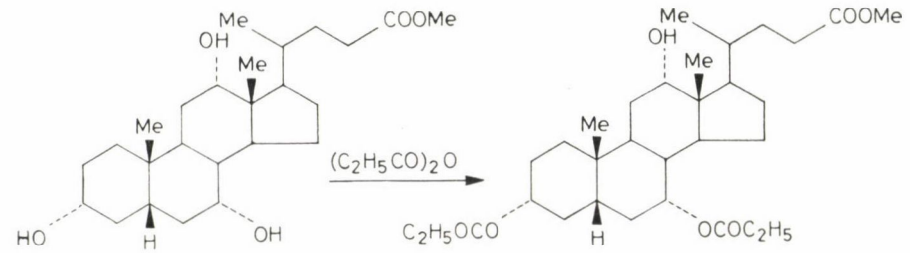
11. A cholelithiasis prevenciójának gyógyszerkutatása

Az epe 85—90%-a víz, a szárazanyag-tartalmának 5%-a koleszterin, amely vízben nem oldható. Az epében az epesav és lecitin detergensek kevert micellumok formájában szolubilizálják a koleszterint. A litogén epében lecsökken a detergensek relatív koncentrációja a koleszterintartalomhoz képest, ami a koleszterin-epekő képződéshez vezet (HOFMAN—SMALL 1967 [173]; ADMIRAND—SMALL 1968 [174]. Gyógyszerkutatási szempontból azért nem kilátástalan az epekövek oldása, mivel már 1957 óta ismeretes, hogy emberi epekő koleszterinre vonatkoztatva telítetlen állati epében in vivo újra szolubilizálódik (JOHNSTON 1957 [175].

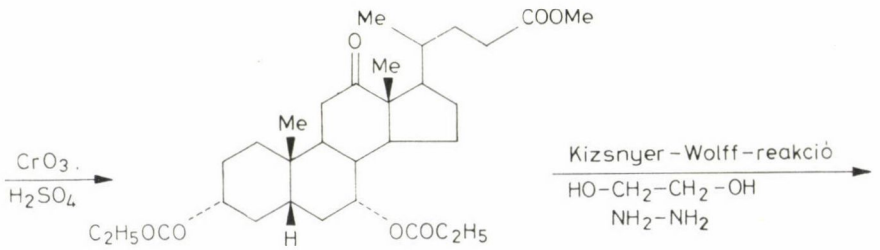
Az epekövek gyógyszeres kezelésére sem a lecitin, sem a kolesztiramin gyanta nem alkalmas [176].

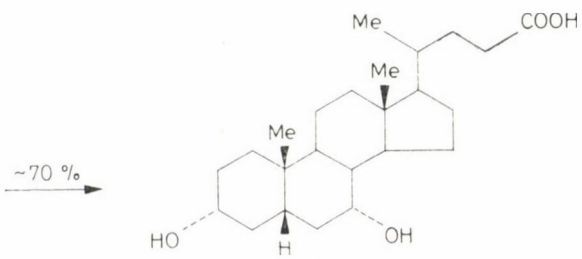
THISTLE és HOFMANN (1973) a kolsav és kenodeoxikolsav hatását vizsgálta működő epehólyaggal rendelkező epeköves betegeken [177]. A kezeltek többségénél az epekövek méreteinek csökkenését észlelték hathónapos 250 mg/nap kenodeoxikolsav kezelés eredményeképpen, míg a kolsav hatástalannak bizonyult. Pozitív eredmény azonban csak ott érhető el, ahol az epekő még röntgen-negatív.

A kenodeoxikolsav (kenosav, chenic acid; kémiai neve: 3α,7α-dihidroxi-5β-kolan-24-karbonsav) előállítása félszintetikus úton történik kolsavból. TAKAHASHI és munkatársai (1974) [179] HOFMANN (1963) [178] eljárását fejlesztették tovább: kolsav-metil-észterből 3α,7α-dipropioniloxi-származékot készítettek, amit krómsavas oxidáxióval 12-oxo-származékká alakítottak, amiből Kizsnyer—Wolff-redukcióval mintegy 70% össztermeléssel kapták a kenodeoxikolsavat:



Me = metil





A kenosav-terápiának lehetnek mellékhatásai, mivel bélbaktériumok hatására emberen a kenodeoxikolsavból hepatotoxikus litokolsav képződik. Patkányon (BRAY—GALLAGHER 1969 [180]) és egéren (BERGMAN, VAN DER LINDEN 1973 [181]) a kenosav nem okoz a májban morfológiai változást. Nyúlon viszont a kenosav cirrhosist okoz (HOLSTI 1962 [182]. BELL és munkatársai (1974) emberen 0,5—1,5 g/nap kenosav-terápia során hathónapos kezelés alatt hepatotoxicitást nem észleltek [183].

Végül a *fenobarbital* farmakológiai vizsgálatánál REDINGER és SMALL (1973) megállapította, hogy 5 mg/kg/nap dózisban Rhesus majmokon serkenti az epesavak kiválasztását, és ugyanakkor a koleszterin relatív koncentrációja csökken az epében [184]. Emberen szintén csökken a máj-epe litogenitása fenobarbital hatására (REDINGER 1973) [185]. Újabb adatok szerint (HEPNER 1976) [186] a klinikumban nem vált be, sőt csökkentette a kenosav hatékonyságát [187].

Összefoglalás

A lipid-metabolizmus biokémiai és gyógyszerkutatása jelentős új eredményeket ért el a *klofibrat* felfedezése óta.

Számos, a *klofibrat*-nál hatékonyabb gyógyszer klinikai vizsgálata van folyamatban, melyek a lipidmetabolizmusra kifejtett hatásuk mellett egyéb, az arteriosclerosisban másodlagos rizikó-faktornak tekintett elváltozásra is hatást gyakorolnak (pl. hiperurikémia, cukorbetegség, magas vérnyomás). A lipid-metabolizmusra ható gyógyszerek többnyire szelektíven hatnak a legelterjedtebb hiperlipoproteinémia típusokra (II. és IV.).

Nem tárgyaltuk azokat az arteriosclerosis elleni gyógyszereket, melyek a lipid-metabolizmusra nem hatnak.

A cholelithiasis gyógyszerkutatása ígéretes fejlődésnek indult.

Summary

Since the discovery of *Clofibrat* many new results have been obtained in the biochemical and pharmacological research of the lipid metabolism.

The new drugs being under clinical investigation are more effective than *Clofibrat* and they influence some secondary risk factors in the arteriosclerosis (e.g. hyperuricemia, diabetes, high blood pressure), too. The new drugs, summarized in this review-article affect selectively the most distributed types of hyperlipoproteinemias (II. and IV).

The present review does not include drugs affecting arteriosclerosis without any influence on lipid metabolism.

The new development of drug research of cholelithiasis was also surveyed.

IRODALOM

1. Medical News: J. Amer. Med. Assoc. **231,** 691 (1975).
2. ADMIRAND, W. H., SMALL, D. M.: J. Clin. Invest. **47,** 1043 (1968).
3. KARLSON, P.: Biokémia. Medicina Könyvkiadó, Budapest 1972).
4. FELTS, J. M., RUDEL, L. L.: „Hypolipidemic Agents" Handbook of Experimental Pharmacology. (Ed. KRITCHEVSKY) **41,** 151 (1975), Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York.
5. FREDRICKSON, D. S., LEVY, R. I., LEES, R. S.: New England J. Med. **276,** 94, 148, 215 273 (1967).
6. BEAUMONT, J. L., CARLSON, L. A., COOPER, G. R., FEIFAR, Z., FREDRICKSON, D. S., STRASSAR, T.: Bull WHO **43,** 891 (1970).

7. HAVEL, R. J., GORDON, R. S.: J. Clin. Invest. **39,** 1777 (1960).
8. GRETEN, H., WAGNER, M., SCHETTLER, G.: Dtsch. Med. Wschr. **99,** 2553 (1974).
9. KUO, P. T.: Med. Clin. of N. Amer. **58,** 351 (1974).
10. Biológiai Lexikon. (Főszerkesztő: STRAUB F. B.) Akadémiai Kiadó, Budapest 1975.
11. KWITEROVICH, P. O., LEVY, R. J., FREDRICKSON, D. S.: Lancet 118. (1973).
12. KHACHADURIAN, A. K.: 3. Int. Symposium on Drugs Affecting Lipid Metabolism; 136 old. Milano (1968).
13. GOLDSTEIN, J. L., BROWN, M. S.: J. Lab. Clin. Med. **85,** 15 (1975).
14. BRESLOW, J. L., LOTHROP, D. A., SPAULDING, D. R.: Biochim. Biophys. Acta **398,** 10 (1975).
15. SCHNEIDER, J., MAUER, M., KAFFERNIK, H.: Klin. Wschr. **52,** 941 (1974).
16. WOLLENWEBER, L., CHRISTE, H. L., SCHKIERF, CHR., WOHLENBERG, H.: Dsch. Med. Wschr. **98,** 463 (1973).
17. KISFALUDY S.: Magyar Belorvosi Archívum **12,** 101 (1975).
18. POLONOVSKY, M., BOURBILLON, R.: Bull. Soc. Chim. Phys. **34,** 793 (1952).
19. THISTLE, J. L.: Arch. Surg. **107,** 831 (1973).
20. ADMIRAND, W. H., SMALL, D. M.: J. Clin. Invest. **47,** 1043 (1968).
21. MESTER, E., FISCHER, A.: Zschr. für Exp. Chir. **2,** 114 (1969).
22. COUNSELL, R. E., KLIMSTRA, P. D., RANNEY, R. E., COOK, D. L.: J. Mrd. Pharm. Chem. **5,** 720 (1962).
23. RANNEY, R. E., DASKALAKIS, E. G.: Proc. Soc. Exp. Biol., N. Y. **116,** 999 (1964).
24. WINER, N., MARTT, J. M., WOLCOTT, J. E., DALE, H. E., BURNS, J. W.: J. Lab. Clin. Med. **66,** 758 (1965).
25. KOHEN, F., RAMADE, V. V., COUNSELL, R. E.: J. Med. Chem. **15,** 1129 (1972).
26. AVIGAN, J., STEINBERG, D., VROMAN, H. E., THOMPSON, M. J., MOSETTIG E.: J. Biol. Chem. **235,** 3123 (1960).
27. NIEMIRO, R., FUMAGALLI, R.: Biochim. Biophys. Acta **98,** 624 (1965).
28. ACHOR, R. P. W., WINKELMAN, R. K., PERRY H. O.: Proc. Staff Meet. Mayo Clin. **36,** 217 (1961).
29. SHORT, J. H., BIERMACHER, U., DUNNIGAN, D. A., LAMBERG, G. F., MARTIN, D. L., NORDEEN, C. W., WRIGHT, H. B.: J. Med. Chem. **8,** 223 (1965).
30. PAGE, I. H., SCHNECKLOTH, R. E.: Circulation **20,** 1075 (1959).
31. BEG, Z. H., SIDDIQI,M.: Experientia **23,** 380 (1967).
32. BORSY, J., TAMÁSI GY.: nem közölt adatok (1969).
33. LUPIEN, P. J., BRUN, D., MOORJANI, S.: Lancet 1256 (1973, I).
34. REDEL, J., COTTET, J.: Compt. Rend. **236,** 2553 (1953).
35. GARATTINI, S., MORPURGO, C., MURELLI, B., PAOLETTI, R., PASSERINI, N.: Arch. Int. Pharmacodyn. **109,** 400 (1957).
36. STEINBERG, D., FREDRICKSON, D. S.: Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. **90,** 232 (1955).
37. FREDRICKSON, D. S.—STEINBERG, D.: Circulation **15,** 391 (1957).
38. BENCZE, W. L., HESS, R., DE STEVENS, G.: „Hypolipidemic Agents" a Progress in Drug Research. (Ed. E. JUCKER) **13,** 217 (1969). Birkhäuser Verlag, Basel.
39. JULIA, M., BAILLARGE, M., TCHERNOFF, G.: Bull. Soc. Chim. Fr. 776 (1956).
40. GALIMBERTI, P., DEFRANCESCHI, A.: Gazz. Chim. Ital. **77,** 431 (1947).
41. THORP, J. M., WARING, S.: Nature **194,**, 948 (1962).
42. HELLMAN, L., ZUMOFF, B., KESSLER, G., KARA, E., RUBIN, J. L., POSENFELD, R. S.: Ann. Inter. Med. **59,** 477 (1963).
43. BYERS, S. O., FRIEDMAN, M.: Atherosclerosis **11,** 373 (1970).
44. SINKULA, A. A.: előadáskivonatok, 35. old., 5. nemzetközi gyógyszerkémiai szimpózion, Párizs (1976), vagy „Annual Reports in Med. Chem." **10,** 306. Ed. R. V. Heizelman, Academic Press, New York, London (1975).
45. HUNNINGHAKE, D. B., TUCKER, D. R., AZARNOFF, D. L.: Circulation **39,** 675 (1969).
46. HUNNINGHAKE, D. B., AZARNOFF, D. L.: Metabolism **17,** 588 (1968).
47. Szerkesztőségi közlemény: Circulation **36,** 337 (1967).
48. NIKKILÄ, E. A.: Advan. Exp. Med. Biol. Vol. **26,** 115 (1972). (Eds. W. L. HOLMES, R. PAOLETTI—D. KRITCHEVSKY) Plenum Press, New York.
49. WESTER eld, W. W.: Biochem. Pharmacol. **19,** 613 (1969).
50. LEVY, R. I. MORGANROTH, J., RIFKIND, B. M.: New England J. Med. 1295 (1974).
51. STRISOWER, E. H., ADAMSON, G. A., STRISOWER, B.: Amer. J. Med. **45,** 488 (1968).
52. RIEDE, U. N., ETTLIN, C., VOVALLMEN, R., ROHR, H. P.: Naunyn-Schiedebergs Arch. Pharmakol. **272,** 336 (1972).
53. SALVADOR, R. A., HABER, S., ATKINS, C., GOMMI, G. W., WELCH, R. M.: Life Sci. **47,** 1806 (1968).

54. DEWAR, H. A., OLIVER, M. F.: Brit. Med. J. 784 (1971, I).
55. Coronary Drug Research Group: J. Amer. Med. Ass. **231,** 360 (1975).
56. KRASNO, L. R., KIDERA, C. J.: J. Amer. Med. Ass. **219,** 845 (1972).
57. HEADY, J. A.: Bull. Wld. Hlth. Org. **48,** 243 (1973).
58. WITTE, E. C.: „Antihyperlipidemic Agents" a Progress in Med. Chem. Vol. **11,** 119 (1975). (Ed. G. P. ELLIS,—G. B. WEST). North-Holland Publishing Co., Amsterdam—Oxford.
59. SCHERM, A., PETER;, D.: 3723446. sz. amerikai szabadalom (1973).
60. STERNER, W., SCHULTZ, A.: Arzneimittel Frsch. **24,** 1990 (1974).
61. KNÜCHEL, F.: Med. Welt **25,** 1766 (1974).
62. MARMO, E., CAPUTI, A. P., VACCA, C., IMPERATORE, A., CATALDI, S.: Clin. Ther. **68,** 519 (1974). Chem. Abstr. **81,** 114534e (1974).
63. HESS, R., BENCZE, W. L.: Experientia **24,** 418 (1968).
64. MARAGOUDAKIS, M. E.: J. Biol. Chem. **244,** 5005 (1969).
65. BERKOWITZ, D.: Circulation **41—42,** (Suppl. 3.) 12. (1970).
66. RUSSO, C., MENDLOWITZ, M.:Clin. Pharmacol. Ther. **12,** 676 (1971).
67. MEIJER, D. K. F., BOGNACKI, J., LEVINE, W. G.: Naunym-Schmiedebergs Arch. Pharmacol. **290,** 235 (1975).
68. LEIGH, T., PLATT, D. S., THORP, J. M.: nemzetközi „Drugs Affecting Lipid Metabolism" szimpozion, előadáskivonatok, 138. Milano (1968).
69. SAVOY, C. M. S., ABERMETHY, J. L.: J. Am. Chem. Soc. **64,** 2219 (1942).
70. CRAIG, G. M., WALTON, K. W.: Atherosclerosis **25,** 189 (1972).
71. CRAIG, G. M.: Atherosclerosis **15,** 265 (1972).
72. SORNAY, R., GURRIERI, J., TOURNE, C., RENSON, F. J., MAJOIE, B., WÜLFERT, E.: Arzneimittelforsch. **26,** 885 (1976).
73. GURRIERI, J., LE LOUS, M., RENSON, F. J., TOURNE, C., VOEGELIN, H., WÜLFERT, E.: Arzneimittelforsch. **26,** 889 (1976).
74. LUU DUC, C.: Arzneimittelforsch. **26,** 894 (1976).
75. BRODIE, R. R., CHASSEAUD, L. F., ELSOM, F. F., FRANKLIN, E. R., TAYLOR, T.: Arzneimittelforsch. **26,** 896 (1976).
76. ROUFFY, J., DREUX, C., GOUSSAULT, Y., DAKKAK, R., RENSON, F. J.:Arzneimittelforsch **26,** 901 (1976).
77. WÜLFERT, E., MAJOIE, B., DE CEAURRIZ, A.: Arzneimittelforsch. **26,** 906 (1976).
78. IMAI, Y., MATSUMURA, H., TAMURA, S., SHIMAMOTO, K.: Atherosclerosis **17,** 131 (1973).
79. BONDESSON, G.—HEDBOM, C., HÖGBERG, T., MAGNUSSON, O., STJERNSTRÖM, N. E.: J. Med. Chem. **17,** 108 (1974).
80. MIYOSHI, F., FUKAMI, H., SAKO, Y.: Yakugaku Zasshi **94,** 1061 (1974); Chem. Abstr. **82,** 31085 d (1975).
81. BOLHOFER, W. A.: 3517050 sz. amerikai szabadalom (1966).
82. GILFILLAN, J. L., HUNT, V. M., HUFF, J. W.: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **136,** 1274 (1971).
83. BERKOWITZ, D.: Circulation **44,** Suppl. 2., II—12 (1971).
84. HUCKER, H. B., GRADY, L. T., MICHNIEWICZ, B. M., STAUFFER, S. C., WHITE, S. E., MAHA, G. E., MCMAHON, F. G.: J. Pharmacol. exp. Ther. **179,** (1971).
85. RYAN, R. J.: Intern. J. Clin. Pharmacol. Biopharm. **12,** 239 (1975).
86. HOMCY, L. J., MARGOLIS, S.: Atherosclerosis **19,** 381 (1974).
87. GRANZER, E., NAHM, H.: Arzneimittelforsch. **23,** 1353 (1973).
88. BASCHANG, G., MOREL, C. J.: 1801312 sz. NSZK közzétételi irat (1969); Chem. Abstr. **71,** 70307 (1969).
89. GUSTAFSON, A., SANNERSTEDT, R.: Eur. J. Clin. Pharmacol. **5**(4), 259 (1973).
90. STONE, M. C., WAIN, J. S., THORP, J. M.: 5. nemzetközi „Drugs Affecting Lipid Metabolism" szimpózium, Milano (1974). Advances in Exp. Med. and Biol. **63,** 151 (1975). (Ed. D. KRITCHEVSKY—R. PAOLETTI—W. L. HOLMES) Plenum Press, New York, London.
91. NAKAMURA, Y., AGATSUMA, K., TANAKA, Y., AONO, S.: 2017331 sz. NSZK közzétételi irat (1970); Chem. Abstr. **74,** 42141 e (1971).
92. TAKI, K., NAKAMURA, Y., AGATSUMA, K., NAKATANI, H., AONO, S.: Atherosclerosis **18,** 101 (1973).
93. KRITCHEVSKY, D., TEPPER, S. A.: Atherosclerosis **18,** 93 (1973).
94. WITIAK, D. T., POOCHIKIAN, G. K., FELLER, D. R., KENFIELD, N. A., NEWMAN, H. A. I.: J. Med. Chem. **18,** 992 (1975).
95. FISCHER J.: Kandidátusi értekezés, „A glioxilsav-fenilacetálok előállítása, kémiai tulajdonságuk és lipidcsökkentő hatásuk vizsgálata". Budapest, (1974).
96. SYNERHOLM, M. E., ZIMMERMANN, P. W.: Contrib. Boyce Thompson Inst. **14,** 91 (1946).
97. ETTEL, V., WEICHET, J., SPICIL, J.: Collection **15,** 1050 (1951); Chem. Abstr. **46,** 7077 d (1952).

98. Okazaki, K., Kato, H., Matsui, K.: J. Pharm. Soc. Japan **71,** 495 (1951); Chem. Abstr. **45,** 10462 f (1951).
99. Brunet, M. A., Badinand, A., Bouchlerle, A.: Bull. Soc. Chim. France 383 (1964); Chem. Abstr. **61,** 1793 g (1964).
100. Griot, R. G.: Kanadai szabadalom 806701 (1966).
101. Griot, R. G.: 3575988 sz . amerikai szabadalom (1967).
102. Timms, A. R., Kelly, L. A., Ho, R. S., Trapold, J. H.: Biochem. Pharmacol. **18,** 1861 (1969).
103. Berkowitz, D.: Circulation **40,** Suppl. III., 44 (1969).
104. Fischer, J., Fodor T., Rákóczi J., Borsy J., Maderspach A.: Magy. Kém. Folyóirat **79,** 201 (1973).
105. Fischer J., Fodor T., Rákóczi J., Borsy J., Maderspach A.: Magy. Kém. Folyóirat **79,** 343 (1973).
106. Fischer J., Fodor T., Dietz A., Tóth G., Borsy J., Maderspach A.: Magy. Kém. Folyóirat **79,** 351 (1973).
107. Fischer J., Rákóczi J., Mikite Gy., Rózsa L., Borsy J., Maderspach A.: Magy. Kém. Folyóirat **79,** 354 (1973).
108. Mikite Gy., Fischer J., Rákóczi J., Borsy J., Maderspach A.: Belga szabadalom 775500 (1972).
109. Maderspach A., Borsy J., Elekes I., Fischer J., Mikite Gy., Rákóczi J.: „Symposium on drug-induced metabolic changes" Vol. **5,** 1974 (Ed. J. Knoll). Budapest, Akadémiai Kiadó.
110. Maderspach A.: „Zsíranyagcserét befolyásoló gyógyszerek kutatása" c. témakollégium. Magyar Gyógyszeripari Egyesülés (1976).
111. Buchanan, A. L., Sprancmanis, V.: J. Med. Chem. **16,** 174 (1973).
112. Grisar, J. M., Claxton, G. P., Parker, R. A.: J. Med. Chem. **17,** 721 (1974).
113. Hewgill, F. R., Hewitt, D. G.: J. Chem. Soc. 1965, 1536.
114. Breslow, R., Mohácsi, E.: J. Am. Chem. Soc. **85,** 431 (1963).
115. Fischer J., Rákóczi J., Tóth I. T., Maderspach A., Borsy J.: Hung Teljes 10009 (1975. VI. 28) (C. A. **84,** 44208n).
116. Najer, H., Guidicelli, J. F.: Ger. Offen 2 236 005 (1973. II. 1.).
117. Weilor, M., Stätter, H.: DrP 520184 (1929), Friedländer, P.: „Fortschritte der Teerfabrikation" **17,** 2118 (1932).
118. Retter, W.: Brit. szabadalom 726789 (1955).
119. Adams, J. B.: J. Pharm. and Pharmacol. **10,** 507 (1958).
120. Prochaska, R. J.: Belga szabadalom 626345 (1963) (C. A. **61,** 4269.).
121. Johnson, R. G., Fleming, R. W.: USA szabadalom 3325488 (1962).
122. Kariya, T., Blohm, T. R.: Abstracts of 4th Symposium on Drugs Affecting Lipid Metabolism, Philadelphia 73 old. (1971).
123. Fischer J., Tóth G., Rákóczi J., Borsy J., Maderspach A.: Magy. Kém. Folyóirat **80,** 362 (1974).
124. Eldridge Faith, H.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 837 (1950).
125. Fodor T., Fischer J., Tóth G., Rákóczi J., Borsy J., Maderspach A.: Magy. Kém. Folyóirat **80,** 197 (1974).
126. Johnson, C. R.: Tetrahedron **25,** 5649 (1969).
127. Altschul, R., Hoffer, A., Stephen, J. D.: Arch. Biochem. Biophys. **54,** 558 (1955).
128. Carlson, L. A., Oroe, L.: Acta Med. Scand. **172,** 641 (1962).
129. Levy, R. I., Rifkind, B. B.: Drugs **6,** 12 (1973).
130. Gaut, Z. N., Pocelinko, R., Solomon, H. M., Thomas, G. B.: Metabolism **20,** 1031 (1971).
131. Brattsand, R., Lundholm, L.: Atherosclerosis **14,** 91 (1971).
132. Olsson, A. G., Oroe, L., Roessner, S.: Atherosclerosis **19,** 61 (1974).
133. Holland, G. F., Pereira, J. N.: J. Med. Chem. **10,** 149 (1967).
134. Zoellner, N., Wolfram, G.: Hautarzt **21,** 443 (1970).
135. Bondesson, G., Hedbom, C., Magnusson, O.: Acta Pharm. Suec. **12,** 445 (1975).
136. Rowe, M. J., Dolder, M. A., Kirby, B. J., Oliver, M. F: Lancet 1973 II 814.
137. Kritchevsky, D.: Metabolism **9,** 984 (1964).
138. Miettinen, T. A.: J. Lab. Clin. Med. **71,** 537 (1968).
139. Council on Drugs: J. Amer. Med. Ass. **208,** 1014 (1969).
140. Meltzer, R. I., Stanabeck, R. J.: J. Org. Chem. **26,** 1977 (1961).
141. Coronary Drug Project: J. Amer. med. Ass. **220,** 996 (1972).
142. Kuwashima, J., Tsubol, T.: Yakugaku Zasshi **94,** 1541 (1974).
143. Tennent, D. M., Siegel, H., Zanetti, M. E., Kuron, G. W., Ott, W. H., Wolf, F. J.: Circulation **20,** 969 (1959).

144. Gallo, D. G., Sheffner, A. L.: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **120,** 91 (1965).
145. Carey, J. B., Williams, G.: J. Amer. med. Ass. **176,** 432 (1961).
146. Casdorph, H. R.: Angiology **21,** 654 (1970).
147. Szerkesztőségi közlemény: Lancet 501 (1975).
148. Glueck, C. J., Steiner, P., Scheel, D., Ford, S.: Circulation **44,** II-59 (1971).
149. Parkinson, T. M.: J. Lipid Res. **8,** 24 (1967).
150. Gustafson, A., Lanner, A.: Europ. J. Clin. Pharmacol. **7,** 65 (1974).
151. Tierney, E.: Practitioner **214,** 393 (1975).
152. Montafis, C. D., Myant, N. B., Mancini, M., Oriente, P.: Atherosclerosis **14,** 247 (1971).
153. Goodman, D. S., Noble, R. P., Dell, R. B.: J. Clin. Invest. **52,** 2646 (1973).
154. Howard, A. N., Evans, R. J. C.: Atherosclerosis **20,** 105 (1974).
155. Neuworth, M. B., Laufer, R. J., Barnhart, J. W., Sefranka, J. A., McIntosh, D. D.: J. Med. Chem. **13,** 722 (1970).
156. Barnhart, J. W., Sefranka, J. A., McIntosh, D. D.: Am. J. Clin. Nutr. **23,** 1229 (1970).
157. Kritchevsky, D.: Fed. Proceedings **30,** 835 (1971).
158. Miettinen, T. A.: Atherosclerosis **15,** 163 (1972).
159. Parsons, W. B.: Circulation **46,** Suppl. II. Abs. 60 (1972).
160. Barnhart, J. W., Johnson, J. D., Rytler, D. J., Failey, R. B.: Advan. Exp. Med. Biol. **26,** 275 (1972).
161. Harris Jr, R. S., Gilmore, H. R., Bricker, L. A., Kiem, I. M., Rubin, E.: J. Amer. Geriatrics Soc. **22,** 167 (1974).
162. Brown, H. B., de Wolfe, V. G.: Clin. Pharmacol. Ther. **16,** 44 (1974).
163. Renzi, A. A., Rytter, D. J., Wagner, E. R., Goersch, H. K.: Drugs Affecting Lipid Metabolism kongr. Milano, Abstr. 87 (1974).
164. Kritchevsky, D., Tepper, S. A., Story, J. A.: Arzneimittelforschung **26,** 862 (1976).
165. Holland, G. F.: Belga szabadalom 772381 (1971).
166. Bielmann, P., Brun, D.: Clin. Pharmacol. Ther. **17,** 606 (1975).
167. Ryan, J. R., Jain, A. K., McMahon, F. G.: Clin. Pharmacol. Ther. **15,** 218 (1974).
168. Noseda, G., Sirtori, C. R.: Schweiz. Med. Wochenschr. **104,** 1917 (1974).
169. Pereira, J. N., Holland, G. F.: Drugs Affecting Lipid Metabolism kongr., Milano, Abstr. 83 (1974).
170. Pereira, J. N., Holland, G. F.: „Annual Reports in Medicinal Chemistry" **10,** 182 (1975). (Ed. R. V. Heinzelman). Academic Press, New York, London.
171. Hamilton, J. G., Cheng, L., Sullivan, A. C.: „Annoal Reports in Medicinal Chemistry" **11,** 180 (1976). (Ed. H. J. Hess) Academic Press, New York, London.
172. Sullivan, A. C., Cheng, L., Hamilton, J. G.: „Annual Reports in Medicinal Chemistry" **12,** 191 (1977). (Ed. H. J. Hess) Academic Press, New York, London.
173. Hofman, A. F., Small, D. M.: Ann. Rev. Med. **18,** 333 (1967).
174. Admirand, W. H., Small, D. M.: J. Clin. Invest. **47,** 1043 (1968).
175. Johnston, C. G., Nakayama, F.: Arch. Surg. **75,** 436 (1957).
176. Szerkesztőségi közlemény: Brit. Med. J. **1,** 525 (1972).
177. Thistle, J. L., Hofmann, A. F.: New England J. Med. **289,** 655 (1973).
178. Hofmann, A. F.: Acta Chem. Scand. **17,** 177 (1963).
179. Takahashi, K., Murakami, M., Kojima, T., Kubo, K., Matsumoto, J.: Japan Kokai 74 88856 (1974), Chem. Abstr. **82,** 125527 b (1975).
180. Bray, G. A., Gallagher Jr., T. F.: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **130,** 175 (1979).
181. Bergman, F., van der Linden, W.: Acta Pathol. Microbiol. Scand. (A) **81,** 213 (1973).
182. Holsti, P.: Acta Pathol. Microbiol. Scand. **54,** 479 (1962).
183. Bell, G. D., Mok, H. Y. I., Thwe, M., Murphy, G. M., Henry, K., Dowling, R. H.: Gut **15,** 165 (1974).
184. Redinger, N. R., Small, D. M. Small: J. Clin. Invest. **52,** 161 (1973).
185. Redinger, R. N.: Clin. Res. **21,** 552 (1973).
186. Hepner, G. W.: Am. J. Dig. Dis. **21,** 370 (1976).
187. Marks, J. W., Sherman, J., Bonorris, G. G., Chung, A., Coyne, M. J., Schoenfield, L. J.: Gastroenterology **70,** A-58/916 (1976).

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 249—287

A MÖSSBAUER-SPEKTROSZKÓPIA NÉHÁNY ELEKTROKÉMIAI ALKALMAZÁSA

VÉRTES ATTILA a kémiai tudományok doktora, NAGYNÉ CZAKÓ ILONA, LAKATOSNÉ VARSÁNYI MAGDA kandidátus, KISS LÁSZLÓ a kémiai tudományok doktora

(ELTE Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszék, Budapest)

MAG PÁL

(ELTE Atomfizikai Tanszék)

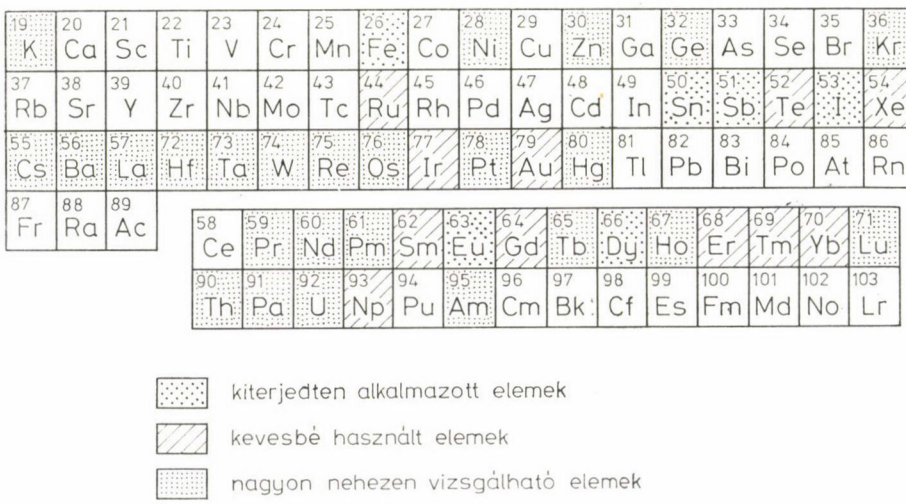
HENRY LEIDHEISER, JR.

(Center for Surface and Coatings Research, Lehigh University, Bethlehem, Pa. USA)

Érkezett, 1979. január 2-án

A Mössbauer-aktív elemek között több olyan található, amelynek elektrokémiai jelentősége is nagy és ez elősegíti a Mössbauer-spektroszkópia (továbbiakban MS) elektrokémiai alkalmazását. Az 1. ábra a Mössbauer-aktív elemek gyakoriságát szemlélteti a periódusos rendszerben. A vas az MS-i és az elektrokémiai kutatásokban egyaránt a leggyakrabban szereplő elem. A vas korróziójával kapcsolatos vizsgálatok az elektrokémia egyik jelentős területét képezik és — amint erre egy tíz évvel korábbi dolgozatunkban felhívtuk a figyelmet [1] — a MS egy nagyon hatásos eszköze az ilyen irányú kutatásoknak.

Az utóbbi években egyre több kutató alkalmazza az MS-t a vas és ritkábban az ón korrózió-mechanizmusának vizsgálatára. Az ilyen kutatások



1. ábra. Az $E_\gamma < 100$ keV energiájú gamma-fotonokat kibocsátó és $\tau < 10^{-5}$s élettartamú, izomer átmenettel bomló izotópokkal rendelkező (Mössbauer-aktív) elemek előfordulása a periódusos rendszerben

eredményeit ismertető publikációk száma ma már százas nagyságrendű. Jelen dolgozatunkban nem tűztük ki célul az MS-korróziós tanulmányok teljes monográfiájának összeállítását, inkább csak a módszer lehetőségeit, alkalmazhatóságát és főbb irányait kívánjuk bemutatni.

Az MS az elektrokémia területén — a korróziós vizsgálatokon túlmenően is — széles körben alkalmazható. Az ELTE TTK Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke és a Lehigh University Center for Surface and Coatings Research (USA) 1976—78-ban folytatott közös kutatásai is azt mutatták, hogy az MS hasznos információkat szolgáltathat, például az elektródok felületén lejátszódó passziválós folyamatokról a galvánbevonatok összetételéről, fázisviszonyairól és szerkezetéről. Dolgozatunkban ezekről az eredményekről részletesebben számolunk be, ugyanis ezek a vizsgálatok az MS újabb alkalmazási területeit reprezentálják.

1. Korróziós vizsgálatok

A vas felületén kialakuló különböző kémiai összetételű (pl. FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeOOH) és különböző kristályszerkezetű (pl. α-FeOOH, β-FeOOH, γ-FeOOH) vas-oxidok és oxid-hidrátok Mössbauer-paraméterei vagy azok

1. táblázat

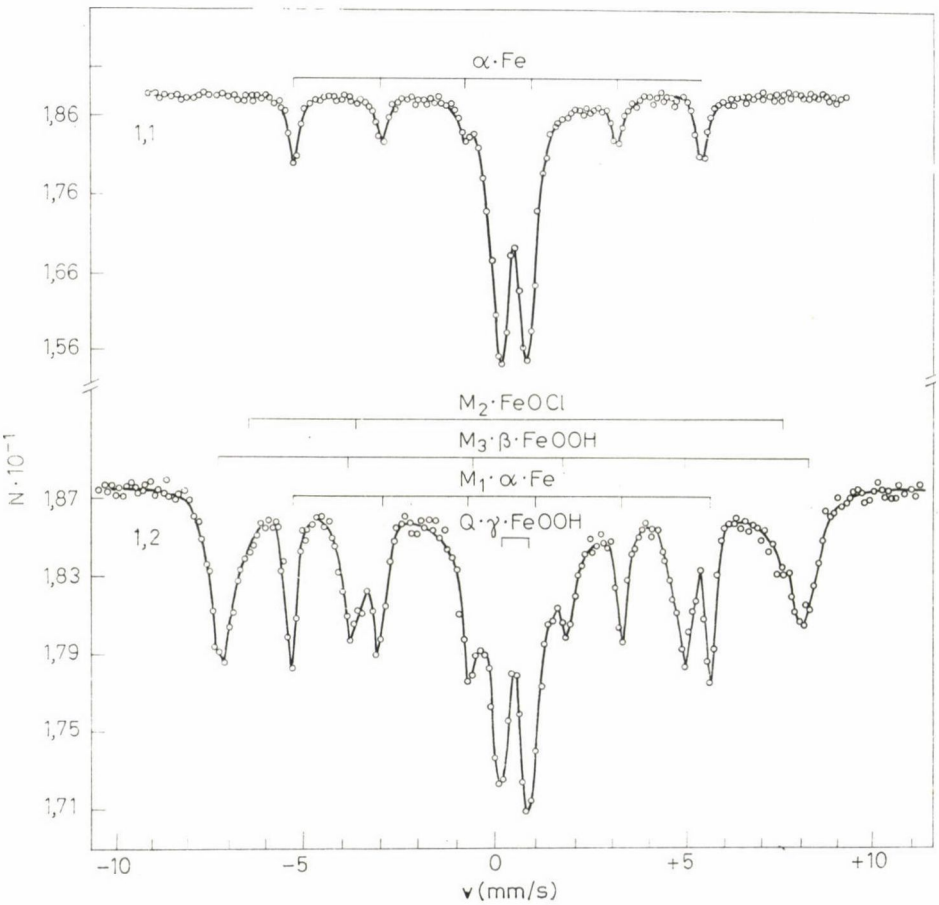
*Vas-oxidok, -hidroxidok és -oxidhidroxidok Mössbauer-paraméterei**

Vegyület	Pozíció	Hőmérséklet (K)	H** (kOe)	ΔE (mm/s)	δ (mm/s)	Mágneses átalakulás (K)
α-FeOOH	—	0	510	—	—	393,3
	—	80	500	—	—	—
	—	300	389	—	+0,61	—
β-FeOOH	—	80	465	0,12	+0,29	295
				0,20	+0,37	—
		295	—	0,62	+0,39	—
δ-FeOOH	—	80	525	—	—	—
				—	—	—
		300	—	1,1	+0,35	—
γ-FeOOH		77	—	—	+0,52	—
		295	—	0,60	+0,38	—
$Fe(OH)_2$	—	95	—	3,13	+1,36	—
		195	—	3,06	+1,29	—
		298	—	2,92	+1,18	—
FeO	—	295	—	0,8	+0,93	198
Fe_3O_4	Fe^{3+}(A)	298	493	0	+0,25	—
	Fe^{3+}(A+B)	77	514	0	+0,44	—
	Fe^{3+}(A+B)	4,2	516	−0,06	+0,42	—
	$Fe^{2+,3+}$(B)	298	460	0	+0,65	—
	Fe^{2+}(B)	77	499	−0,76	+0,94	—
	Fe^{2+}(B)	4,2	510	−0,89	+0,99	—
α-Fe_2O_3	—	296	518	+0,06	+0,39	260 és 956
	—	83	542	−0,06	—	—
γ-Fe_2O_3	—	300	502	—	—	—

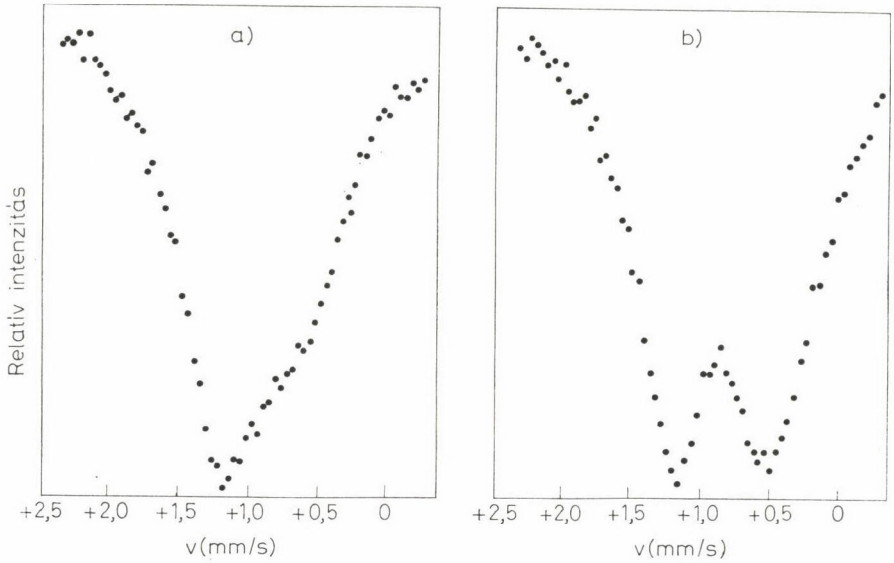
* Jelölések: ΔE = kvadrupolusfelhasadás, δ = izomer eltolódás (vasra vonatkoztatva), H = belső mágneses tér. A táblázat irodalmi adatok átlagértékeit tartalmazza. Az eredeti hivatkozásokat l. pl. [1].

** 1 kOe = 7,958 · 10^4 Am^{-1}

hőmérsékletfüggése eltérő. Ily módon a Mössbauer-spektrumok alapján a korróziós termék minőségi és mennyiségi analízise a korrózió során folyamatosan elvégezhető. Tehát a korrózió mechanizmusa és kinetikája egyaránt tanulmányozható a módszer segítségével. Az 1. táblázat összefoglalja a vas korróziós termékeinek különböző hőmérsékleteken mért Mössbauer-paramétereit. Az MS-i vizsgálatok elvégezhetők a felületről eltávolított rozsdán, vékony lemezen (<1 mm) abszorpciós geometriában, illetve a felületen levő rozsdán „in situ" reflexiós geometriában. Az abszorpciós méréstechnika már viszonylag ismert [2], ezért ennek tárgyalására most nem térünk ki és példaként csak néhány abszorpciós geometriában elvégzett mérést mutatunk be a 2—4. ábrákon. Ezek a spektrumok a különböző körülmények között képződött korróziós termékek kémiai összetételéről adnak felvilágosítást.



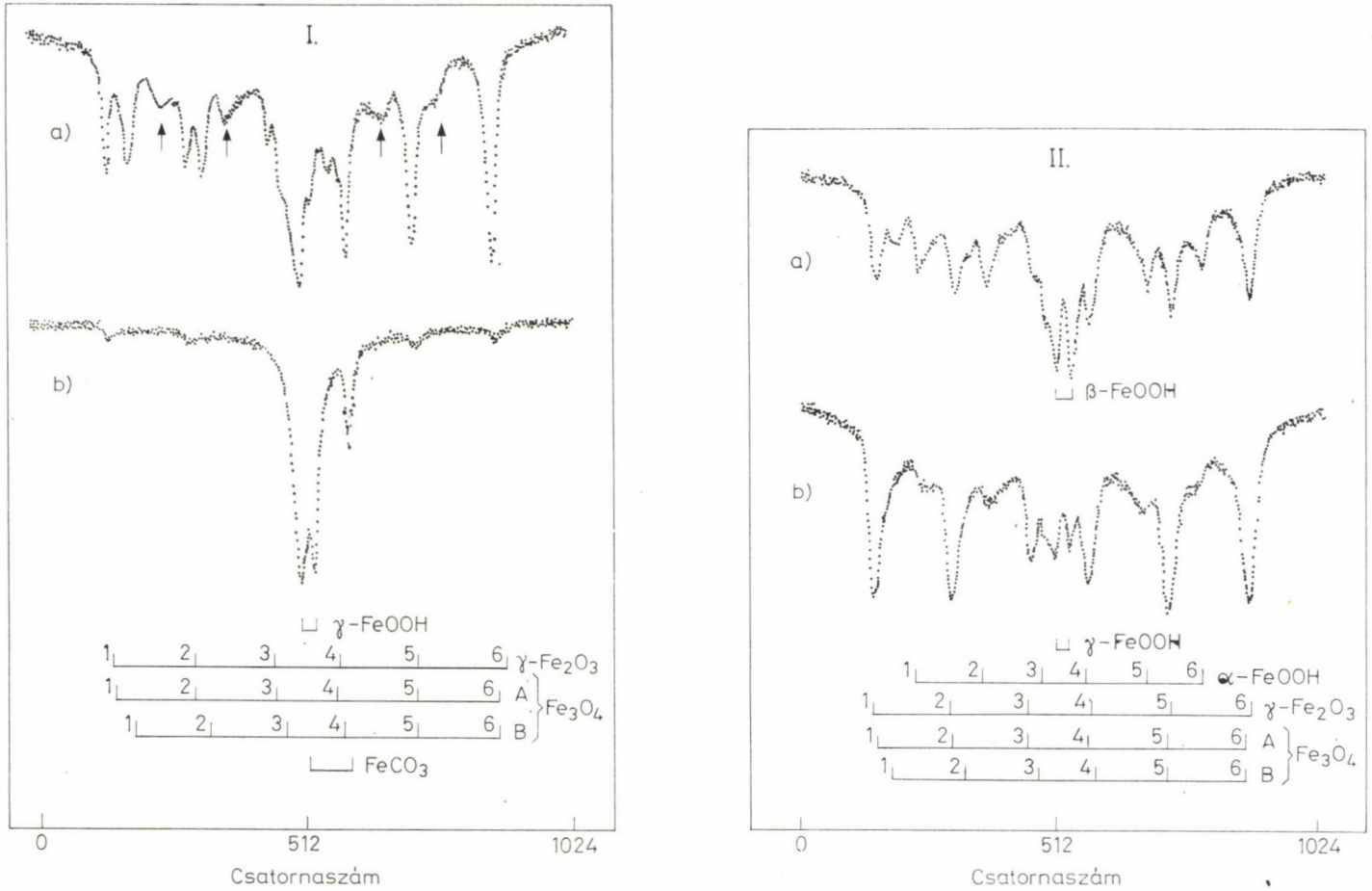
2. ábra. Por alakú α-Fe Mössbauer-spektruma szobahőmérsékleten (a) és cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (b). A Mössbauer-spektrum felvétele előtt a minta 2 hónapig tengervízben állt. A regisztrált korróziós termékek: β-FeOOH, γ-FeOOH és FeOCl. Alkalmazott sugárforrás: ^{57}Co-Pt [3]



3. ábra. Az acél hőkezelése során képződő reve Mössbauer-spektrumának wüsztit vonalait tartalmazó része (a). Ha a hőkezelés előtt az acélmintákat alkáli-hidroxid-oldattal kezelték, a revében keletkezett wüsztit Mössbauer-spektruma megváltozott (b). A spektrumok szobahőmérsékleten lettek felvéve és az alkalmazott sugárforrás: ^{57}Co-Pt volt. A reve Mössbauer-spektrumának további (itt nem közölt) részei alapján az Fe_3O_4 és Fe_2O_3 komponenseket lehetett azonosítani, ezek Mössbauer-spektrumai azonban az oldatos kezelés után nem változtak meg. A wüsztit spektrumának változását, a kvadrupolusfelhasadás megnövekedését úgy lehetett értelmezni, hogy az oldatos előkezelés következtében a wüsztit szemcsék kristályrácsaiban megnő a hibahelyek koncentrációja [4]

Reflexiós geometriában a magrezonancia abszorpció után reemittált gamma-fotonok, illetve a konverziós elektronok egyaránt detektálhatók. A gamma-sugárzás magrezonancia abszorpciója által gerjesztett ^{57}Fe atommagok 89%-a és a ^{119}Sn atommagok 84%-a kerül alapállapotba konverziós elektronemisszió révén.

Az ^{57}Fe 14,4 keV energiájú gerjesztett állapota 7,3 keV energiájú K-elektronok, a ^{119}Sn 23,8 keV energiája pedig 20 keV energiájú L-elektronok emissziójára képes. A vas konverziós elektronjainak 60%-át követi 5,4 keV energiájú KLL Auger-elektronok emissziója, az ón esetén pedig a konverziós elektronok 89%-át követi 3 keV energiájú LMM Auger-elektronok kibocsátása. A reflexiós spektrum — ellentétben az abszorpcióssal — maximum csúcsokat tartalmaz. Az elektronok csak igen vékony rétegeken tudnak áthatolni, ugyanis intenzív ionizációs hatásuk miatt igen gyorsan elvesztik kinetikus energiájukat. Ezért konverziós elektrondetektor alkalmazása esetén csak a külső 1000 nm-es rétegből nyerjük az információt. Ily módon a gamma- és elektrondetektorok variációjával a korróziós termék különböző rétegei is tanulmányozhatóak.



4. ábra. **Acélon képződő rozsda Mössbauer-spektrumai. Acél csővezetéken képződő (I) fekete (a) és vörös (b) rozsda. (Nyíllal az α-vas vonalait jelöltük.) Földbe ásott acélon képződő rozsda (II) fűtőcső (a) és tartószerkezet esetén (b) [5]**

Különböző összetételű rétegek kialakulása esetén, — a konverziós elektronok és az Auger-elektronok abszorpciós együtthatóinak az ismeretében az egyes rétegek vastagsága is számítható a hozzájuk tartozó Mössbauer-spektrumok területe alapján [6, 7]. Az egyes rétegeket reprezentáló Mössbauer-vonalak területe ugyanis az adott rétegből származó konverziós elektronok intenzitásával tehát a rétegek vastagságával nő és az adott rétegnek a felülettől mért távolságával pedig, az abszorpció miatt, csökken. Tehát a konverziós és Auger-elektronok keletkezését és abszorpcióját leíró egyenletekkel a vonalterületek megadhatók, illetve a területek mérésével a rétegvastagságok számíthatók. Ilyen mérési eredményt mutat be az 5. ábra.

A különböző mélységben levő rétegek analízise elvégezhető a konverziós elektronok energiaspektrumának és Mössbauer-spektrumának párhuzamos vizsgálatával is [8], ugyanis az atomokból kilépő konverziós elektronoknak nemcsak az intenzitása, de az energiája is csökken a felülettől mért távolsággal (l. 6. ábrát). Ez a módszer meglehetősen bonyolult és költséges méréstechnikát igényel, ezért elterjedése korlátozott.

A kinetikai vizsgálatok esetén a korróziós termékek koncentrációjának időbeli változását kell követnünk, a Mössbauer-vonalak területe alapján. Az egyes komponensek Mössbauer-vonalaihoz tartozó területek leírhatók a következő egyenlettel:

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \eta(v)\,dv = \alpha \cdot \pi \cdot f \cdot t \cdot \exp\left\{-\frac{1}{2}t\right\}\left[I_0\left(\frac{1}{2}it\right) + I_1\left(\frac{1}{2}it\right)\right] \qquad (1)$$

ahol α = konstans; $\eta(v)$ = az abszorpció mértéke; v = a Doppler-sebesség; $t = f'n\sigma_0$; f, illetve f' a sugárforrásra és az abszorbensre vonatkozó visszalökődés-mentes rezonanciaabszorpció valószínűsége, n az 1 cm^2 abszorbensre eső és az adott vonalhoz tartozó Mössbauer-atomok száma, σ_0 a maximális rezonanciaabszorpciós hatáskeresztmetszet, I_0, illetve I_1 a nulladik és az elsőrendű Bessel-függvény és $i = \sqrt{-1}$. (Reflexiós geometriában ez az összefüggés csak akkor érvényes, ha a különböző komponensek nem képeznek önálló rétegeket, hanem homogén eloszlásúak.)

Ha elég vékony abszorbenst használnak, tehát kicsi lesz t értéke, akkor

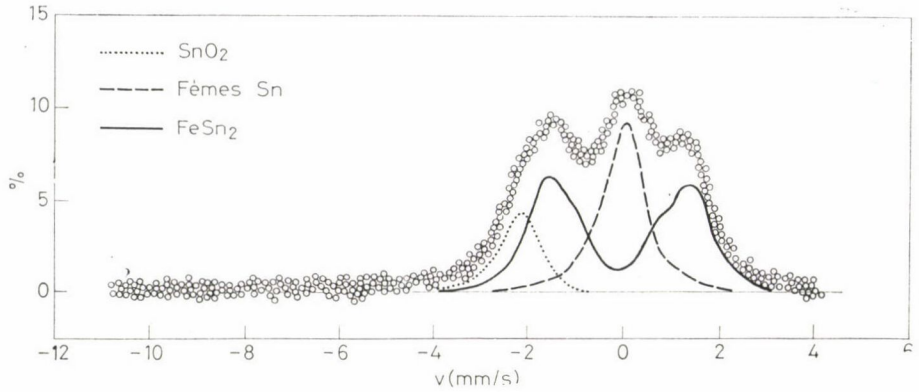
$$\exp\left\{-\frac{1}{2}t\right\}\left[I_0\left(\frac{1}{2}it\right) + I_1\left(\frac{1}{2}it\right)\right] \approx 1 \qquad (2)$$

azaz

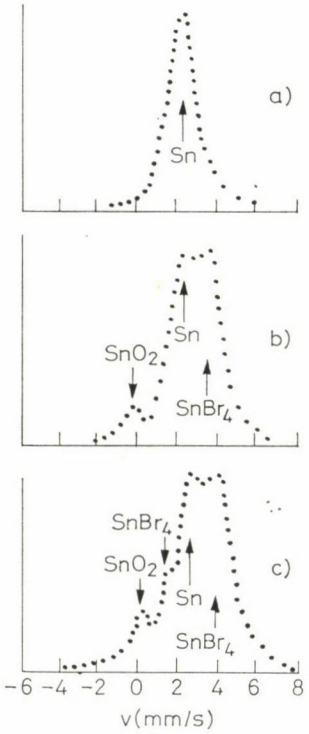
$$S \propto t$$

és ezzel

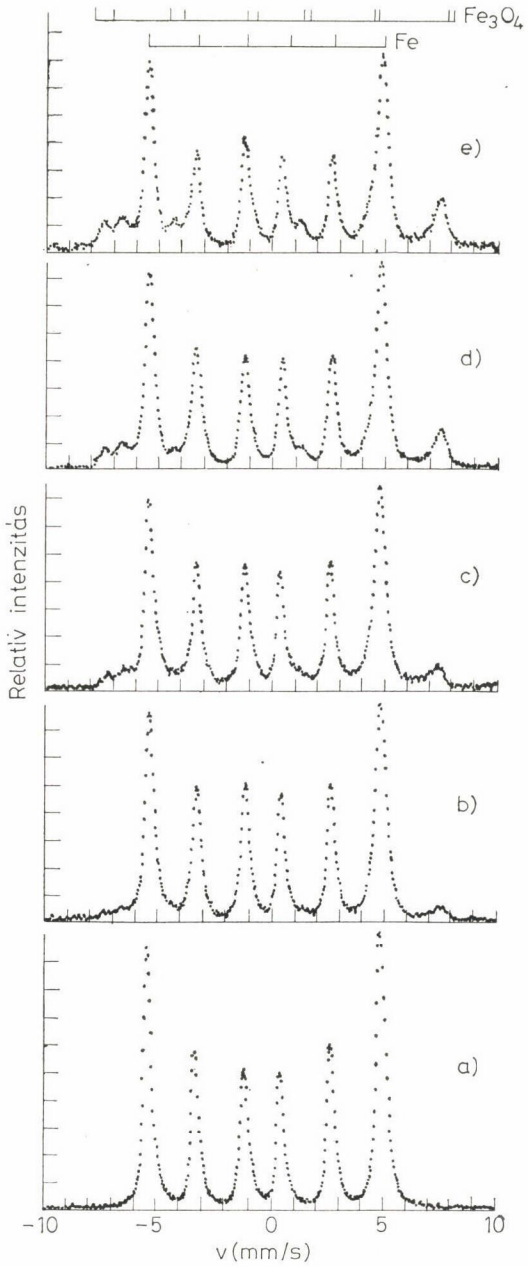
$$S \propto n$$



5. ábra. A vasfelületre elektrokémiai úton leválasztott és hőkezelt ón konverziós-elektron spektruma. Az egyes rétegkomponensek vastagságára meghatározott értékek: $SnO_2 = 3 \cdot 5$ nm, Sn = 115 nm, $FeSn_2 = 159$ nm [7]



6. ábra. A brómgőzzel kezelt fémón felületéről felvett konverzióselektron Mössbauer-spektrum. A detektált elektronok energiája a-c irányban nő. Ha csak a legkisebb energiájú elektronokat detektálták, akkor csak a legmélyebben levő fémón vonala jelent meg (a), majd a nagyobb energiájú elektronok a felületen kialakult rétegek ($SnBr_2$, $SnBr_4$, SnO_2) vonalait is jelezték (b, c) [8]



7. ábra. A 225 °C-on oxidált vas konverzióselektron Mössbauer-spektruma. Az oxidációs idők: a) 0 perc, b) 5 perc, c) 15 perc, d) 120 perc, e) 1000 perc után az Fe_3O_4 vastagsága 12 nm-re nőtt [9]

tehát a vonalintenzitások aránya közvetlenül szolgáltatja a koncentrációarányokat (pl. t = 0,2 esetén az elhanyagolásból származó relatív hiba 5%).

Ha vastagabb abszorbensek alkalmazása elkerülhetetlen (t > 0,5), akkor az egyenlet számítógépes iterációjával lehet az egyes vonalakhoz tartozó területarányok alapján a koncentrációviszonyokra következtetni. Ilyen esetekben azonban előzetes méréseket kell végezni f′ meghatározására, illetve a számítás során figyelembe kell venni a mérés során fellépő háttérsugárzást és holtidőfaktort is (különösen nagy aktivitású források esetén jelentős az utóbbi).

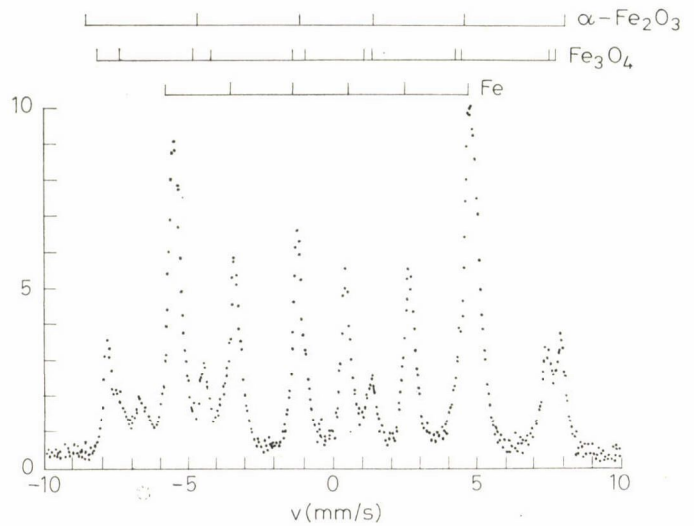
Az MS kinetikai alkalmazásainak bemutatására szolgál a 7., 8. és 9. ábrák.

A korróziós termékek szemcseméret-eloszlásának vizsgálatára is alkalmas az MS. A szuperparamágneses részecskék kollektív spinrelaxációs ideje leírható a

$$\tau = \frac{1}{f_0} \exp (KV/kT) \tag{3}$$

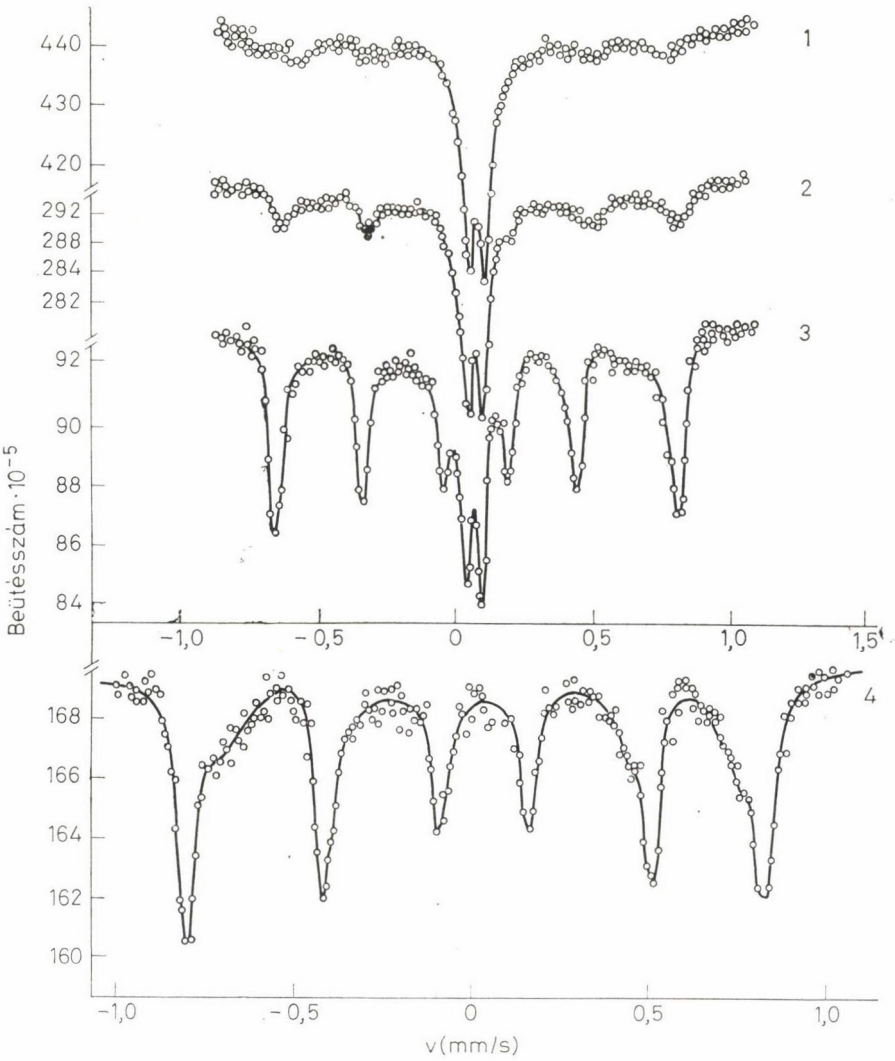
egyenlettel, ahol f_0 és K a frekvencia- és anizotrópiafaktorok, V a szuperparamágneses részecskék térfogata, k a Boltzman-állandó és T a termodinamikai hőmérséklet.

Ha τ nagyobb, mint a mágneses momentummal rendelkező Mössbauermagok Larmor-precessziójának reciprok frekvenciája (ω^{-1}), tehát a mag mágneses momentumának egy perdülete alatt a szuperparamágneses részecske

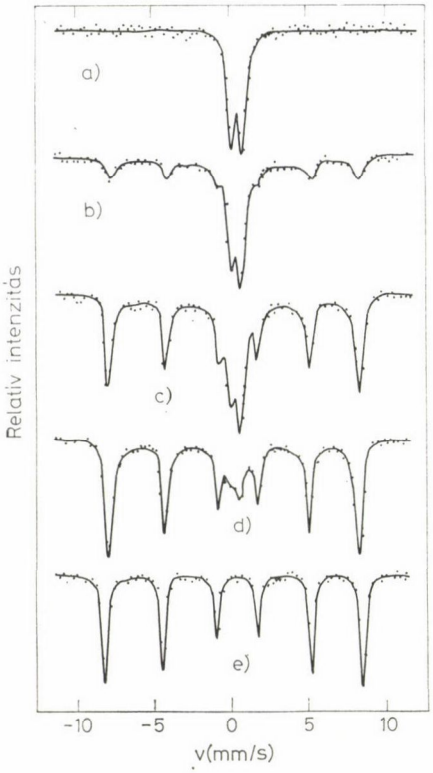


8. ábra. A 350 °C-on 5 percig oxidált vas konverzióselektron spektruma [9]

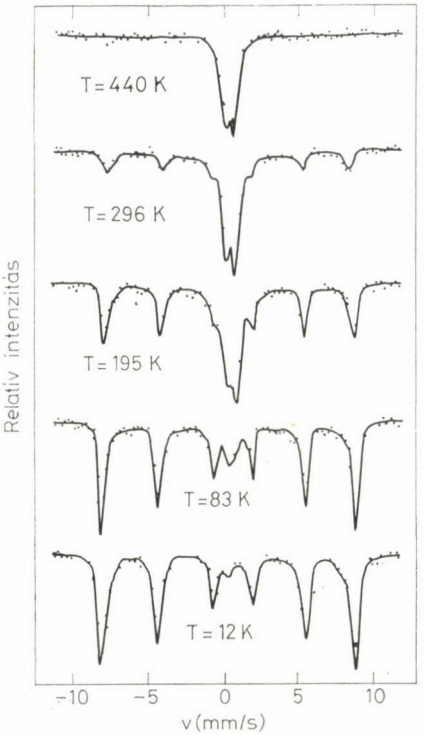
eredő mágneses momentuma nem változtatja meg az irányát, akkor a detektált Mössbauer-spektrum mágneses hiperfinomszerkezetet mutat. (Vas esetén 10^{-8} s $< \omega^{-1} <$ 10^{-7} s). Tekintve, hogy τ egyaránt függ V-től és T-től, így a Mössbauer-spektrum mágneses vonalaihoz és paramágneses vonalaihoz tartozó területek arányának hőmérsékletfüggéséből meghatározható a szuper-



9. ábra. Az acél felületéről eltávolított atmoszférikus korróziós termék Mössbauer-spektruma cseppfolyós nitrogén (1—3) és cseppfolyós hélium (4) hőmérsékletén. A korróziós idők: 1—3 hónap, 2—8 hónap, 3—24 hónap és 4—24 hónap, (Alkalmazott sugárforrás ^{57}Co-Pd). A regisztrált korróziós termékek: α-FeOOH (80 K és 4,2 K hőmérsékleten is antiferromágneses) és γ-FeOOH (80 K-en paramágneses és 4,2 K-en antiferromágneses) [10]



10. ábra. Az Fe_2O_3 Mössbauer-spektrumának függése az átlagos szemcsemérettől: A—10±1 nm, B—13 · 5±1 nm, C—15±1 nm, D—18±1 nm [11]

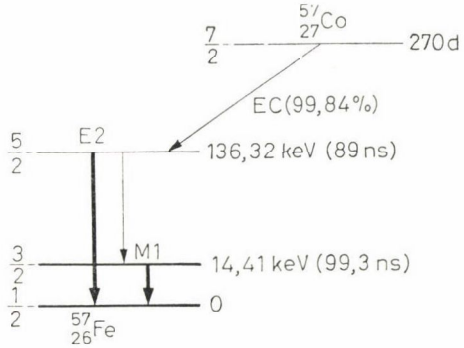


11. ábra. A 13 · 5±1 nm szemcseméretű Fe_2O_3 Mössbauer-spektrumának hőmérsékletfüggése [11]

paramágneses részecskék szemcseméret-eloszlása. A Fe_2O_3-részecskék Mössbauer-spektrumainak függését a szemcsemérettől és a hőmérséklettől a 10. és 11. ábra mutatja be [12].

2. Galvánbevonatok vizsgálata Mössbauer-spektroszkópiával

A galvánbevonatok jelentősége a fémek korrózióvédelmében közismert. Az aranybevonatokat például széleskörűen alkalmazzák az elektronikában kontaktusok védelmére. Igen gyakran növelik az aranybevonatok szilárdságát 0,3—0,6 mólszázalék kobalt arannyal történő együttes leválasztásával. Az ilyen kobalttal szilárdított arany galvánbevonatok megfelelő elektromos sajátságokkal rendelkeznek és a fizikai igénybevételnek is kiválóan ellenállnak [13].



12. ábra. ^{57}Co izotóp bomlási sémája

Az nikkel-ón galvánbevonat kivételesen nagy korrózió ellenállóképességgel bír gázfázisú ágensekkel és különböző vizes oldatokkal szemben [14, 15, 16], beleértve olyanokat is, amelyek a tiszta komponenseket könnyedén megtámadják.

Az ^{57}Co-izotóp egy Mössbauer-aktív izotópnak, az ^{57}Fe-nak anyaeleme és a ^{119}Sn szintén Mössbauer-aktív, ezért kobaltot és ónt tartalmazó galvánbevonat is alkalmas arra, hogy a Mössbauer-spektroszkópia alkalmazhatóságának vizsgálatához modellként szolgáljon. A különböző technikával felvett Mössbauer-spektrumok alapján lehetőség nyílik ezen bevonatok összetételének, szerkezetének tanulmányozására.

2.1. *A kobalt kémiai állapotának tanulmányozása a kobalttal szilárdított arany galvánbevonatokban*

A kobaltnak az aranybevonatba való beépülésére vonatkozó információk gyűjtésére az emissziós Mössbauer-spektroszkópia alkalmazható.

Az ún. emissziós Mössbauer-spektroszkópiában a sugárforrás képezi a vizsgálat tárgyát, az abszorbens pedig egy olyan egyszerű, egyvonalas, ismert spektrummal rendelkező vegyület, amely a gamma-sugárzást kibocsátó atomot alapállapotban tartalmazza. Esetünkben az arany kobalttal történő szilárdítását részben radióaktív ^{57}Co-atomokkal végeztük, az így radioaktívvá vált galvánbevonat lett a Mössbauer-sugárforrás, abszorbensként pedig Fe-sal dúsított $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$-et használtunk [17].

Az ^{57}Co elektronbefogással alakul ^{57}Fe-sá (l. 12. ábrát) és a Mössbauer-effektust szolgáltató 14,413 keV-os gerjesztett állapot felezési ideje 10^{-7} s. Ez az idő elegendő arra, hogy az elektronbefogással járó belső ionizáció és az azt követő Auger-effektus*, illetve Auger-kaszkád következtében kialakuló

* Az Auger-effektus során a belső ionizáció rekombinációja következtében felszabaduló energia egy külsőbb elektronpályáról elektront lök ki. Ez az Auger-elektron. Az elektronhiányok pótlására újabb elektronok ugorhatnak át még kisebb kötési energiával rendelkező pályákról, a felszabaduló energiakvantumok pedig újabb elektronokat üthetnek ki mindaddig, míg az energetikailag lehetséges. Ez az *Auger-kaszkád.*

2. táblázat

A galvánfürdők összetétele és a leválasztás körülményei

A minta jelzése	A galvánfürdők kereskedelmi neve és összetétele	Áram-sűrűség mA/cm²	Hőmér-séklet (°C)	pH	A leválasz-tás ideje (perc)
1.	Orosene-80 citrát-foszfát elektrolit; 16,4 mg/cm³ Au $K[Au(CN)_2]$ formában és 1320 ppm Co kobalt-kelát alakban	10	32	4,9	30
2.	Autronex-CI Tiszta citrátrendszer, 8,2 mg/cm³ Au $K[Au/CN)_2]$ formában és 264 ppm Co $CoSo_4$ alakban	10	32	4,3	30
3.	Orosene-80D tiszta citrátfürdő 16,4 mg/cm³ Au $K[Au(CN)_2]$ alakban és 1320 ppm Co Co-kelát formában	10	50	4,7	30
4.	Orosene-80 Citrát-foszfát elektrolit 16,4 mg/cm³ Au $K[Au(CN)_2]$ alakban, és 1320 ppm Co Co-kelát formában	1	32	4,9	300

többszörös ionizáció „lecsengjen" és stabilis Fe^{II} és Fe^{III} alakuljon ki még a Mössbauer-effektus lejátszódása előtt. A Co^{III} anyaatomot leggyakrabban Fe^{III} oxidációs állapot követi, a Co^{II} viszont gyakran az Fe^{II} és Fe^{III} egyensúlyát eredményezi. A 10^{-7} s azonban nem elég idő arra, hogy a Co kémiai környezete átalakuljon, mint a Co-Fe transzformáció következménye és így a Mössbauer-spektrum még „emlékezik", tükrözni képes az anyaelem kobalt kémiai környezetét.

A galvánbevonatok készítésére az iparban is alkalmazott, szabadalmaztatott fürdőket használtuk. A fürdőknek általunk ismert jellemzőit az 2. táblázat tartalmazza. A kobalt szulfát-, ill. kelátformában volt jelen az oldatokban, a radioaktív kobaltot (^{57}Co) pedig $CoCl_2$-alakban adtuk a fürdőhöz. A leválasztás 15 · 15 · 0,5 mm-es rézfóliára történt, a bevonat vastagsága 15 ± 3 mg/cm² arany volt.

3. táblázat

Minta száma	Öregedési idő (nap)	I (mm/s)
1	1	1,34
	14	0,98
	35	0,93
2	2	1,46
	17	0,95
3	1	1,29
	15	1,06
4	3	1,59
	10	0,98

4. táblázat

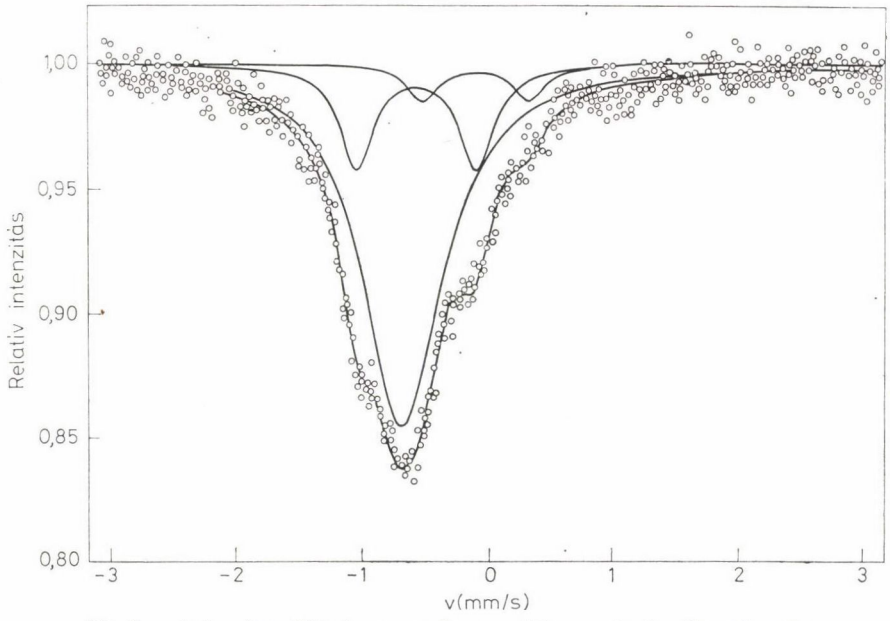
Minta száma	δ_1^a mm/s	ΔE_1 mm/s	Γ_1 mm/s	η_1^b 1%	$(A\%)_1^c$	δ_2 mm/s	ΔE_2 mm/s
1.	−0,69	0	0,78	12,5	70,7	−0,44	1,06
2.	−0,66	0	0,80	20,99	92,9	−0,51	0,97
3.	−0,63	0	0,77	14,42	76,0	−0,53	0,95
4.	−0,60	0	0,72	10,42	63,5	−0,52	0,91

a) Az izomer eltolódás értékei természetes vasra vonatkoznak, a hiba, $\pm$ 0,03 mm · s^{-1}.

b) A vonalak intenzitása: $100 \cdot \frac{N_\infty - N_v}{N_\infty}$, ahol N_∞ és N_v az egy csatornára eső beütésszámok v_∞-nél és a Mössbauer-vonal minimumának megfelelő sebességnél.

c) A% = a megfelelő vonal alatti terület az egész spektrum területének %-ában kifejezve.

A kobalttal szilárdított arany galvánbevonatok Mössbauer-spektrumai, amelyeket közvetlenül a leválasztás után vettünk fel, meglehetősen komplex képet mutattak. A spektrumokon egy több komponenst sejtető, nagy: 1,3—1,6 mm · s^{-1} félértékszélességű vonal jelentkezett. A félértékszélességek azonban a galvánbevonatok szobahőmérsékleten történő öregedése közben rohamosan csökkentek, amint ezt a 3. táblázat adatai mutatják. A 10—35 napos öregítés után felvett Mössbauer-spektrumok már 3 komponens figyelembevételével értelmezhetők. A számítógépes analízis útján nyert adatokat a 4. táblázat tartalmazza. A 13. ábrán szobahőmérsékleten öregített galvánbevonat szobahőmérsékleten felvett spektrumát és dekompozícióját láthatjuk.



13. ábra. A 4. minta Mössbauer-spektruma 10 nappal a leválasztás után

Γ_2 mm/s	η_2 %	$(A\%)_2$	δ_3 mm/s	ΔE_3 mm/s	Γ_3 mm/s	η_3 %	$(A\%)_3$
0,51	0,50	3,7	−0,02	0,72	0,90	1,51	25,6
0,22	2,26	5,5	−0,11	0,60	0,22	0,81	1,6
0,33	4,07	18,4	−0,06	0,84	0,29	1,40	5,6
0,31	2,19	11,5	−0,01	1,15	0,84	1,76	25,0

A félértékszélességek erőteljes csökkenése azt jelzi, hogy közvetlenül a leválasztás után a Co-atomok legnagyobb része metastabilis állapotban van jelen a bevonatban, és az öregedés alatt krisztallográfiai átrendeződés vagy kémiai átalakulás történik. A kezdeti 1,3—1,6 mm · s^{-1}-s félértékszélességek a 10—35 napos öregedési periódus alatt 0,9—1,1 mm · s^{-1}-re csökkentek. A még így is relative széles vonalak részben az egyes kobaltatomok kismértékben eltérő környezetével, részben pedig a radioaktív forrás nagy felülete miatt fellépő koszinuszeffektussal* magyarázhatók.

Valamennyi öregített galvánbevonat Mössbauer-spektrumát jól lehetett dekomponálni 3 komponensre. A fő spektrumkomponens egy $\delta = -0{,}60$ és $-0{,}69$ mm · s^{-1} izomer eltolódás tartományba eső és $\Gamma = 0{,}7-0{,}8$ mm · s^{-1} félértékszélességű vonal, ami az arany kristályrácsába szubsztitucionálisan beépült fémes kobaltatomoknak tulajdonítható [18, 19]. A galvánbevonatok 78 K-en felvett Mössbauer-spektrumán mágneses hiperfinomszerkezet nem alakult ki. Ez arra utal, hogy a bevonatokban a Co-atomok nem aggregálódtak jelentékeny mértékben, azaz a fémes kobalt individuális atomok formájában épül be az arany kristályrácsába. A spektrumok második összetevője kvadrupólusfelhasadással rendelkező vonalpár, amelynek izomer eltolódása: $\delta = -0{,}44 - -0{,}53$ mm · s^{-1} és $\Delta E = 0{,}91-1{,}06$ mm · s^{-1}. Több különböző Co-oxid, — hidroxid és — oxidhidroxid Mössbauer-paramétereit [20] figyelembevéve ezen vonal feltételezhetően a galvánbevonatban jelenlevő β-CoOOH-tól származik. Elektrokémiai úton leválasztott $Co(OH)_2$ anódos oxidációjával tiszta állapotban előállított β-CoOOH Mössbauer-paraméterei a következők: $\delta = -0{,}48$ mm · s^{-1} és $\Delta E = 0{,}81$ mm · s^{-1}. A kvadrupólusfelhasadás értéke nagyobb az arany galvánbevonatban levő β-CoOOH esetében, ami az aranyrácson belüli aszimmetrikusabb környezettel magyarázható. OKINAKA és NAKAHARA [21] szerint a nagyobb ΔE-érték oka lehet még az is, hogy igen kis szemcseméretű β-CoOOH részecskék képződnek a leválasztás során.

* A sugárforrást, az abszorbenst és a detektort összekötő egyenessel nem minden egyes sugárforrást elhagyó, az abszorbensen áthaladó és a detektort elérő gamma-foton útja párhuzamos. Az ilyen fotonokra vonatkozóan a Doppler-hatást szolgáltató sebességet a valódi sebesség és a párhuzamostól való eltérési szög (α) koszinuszának a szorzata adja. Ebben az esetben tehát a $v \cdot \cos\alpha$ helyen is megjelenik abszorpciós csúcs és ezek szuperpozíciója vonalkiszélesedést eredményez.

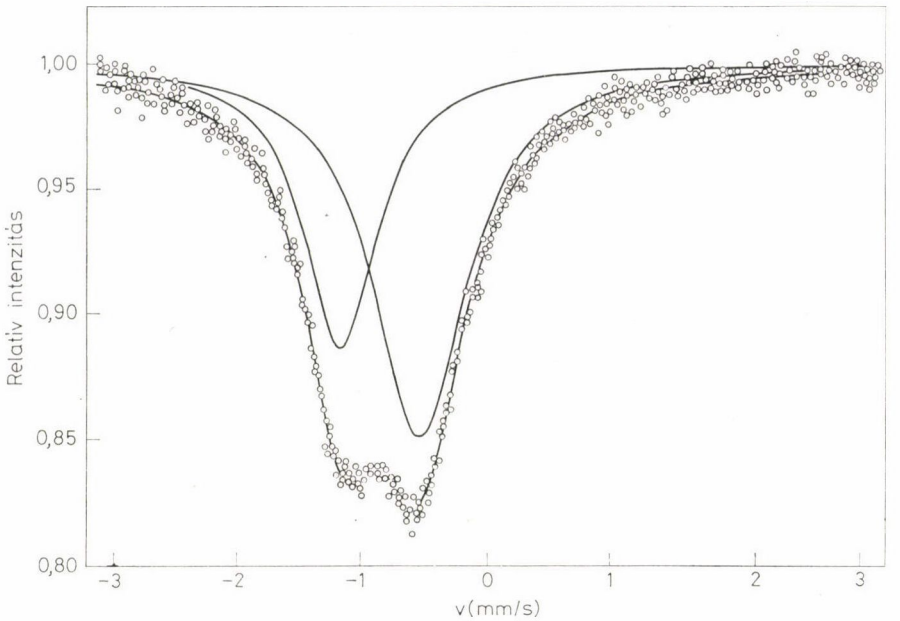
Tekintetbe véve a katódon levő erős redukáló körülményeket, meglepőnek tűnik a fémes kobalt és Co^{III} egyidejű jelenléte a galvánbevonatban. Feltételezhető, hogy a CoOOH az anódon képződik Co^{II} oxidációja révén, és ez eljutva a katódhoz a leválasztás során abba beépül. Co^{II}-vé vagy fémes kobalttá történő redukciója azonban nem teljes, így kis mennyisége visszamarad a kész bevonatban.

Valamennyi tanulmányozott Co-tal szilárdított arany galvánbevonat tartalmazott β-CoOOH-ot és a spektrumokon a hozzá tartozó Mössbauer-vonalak alatti terület 4—18%-ig változott. Ezek a számok nincsenek közvetlen összefüggésben a CoOOH mennyiségével, minthogy a Mössbauer-vonal alatti terület a koncentrációnak és a Debye—Waller-faktornak is a függvénye és ezen utóbbinak az értéke a β-CoOOH esetében ismeretlen. A vonalakhoz tartozó területek azonban a koncentrációviszonyok reprezentánsának tekinthetők, a különböző minták esetében kapott értékek összehasonlíthatók. A 3. számú minta különösen nagy mennyiségű CoOOH-ot tartalmazott, valószínűleg azért, mert ennek a bevonatnak a leválasztása 50 °C-on történt, míg a többieké 32 °C-on.

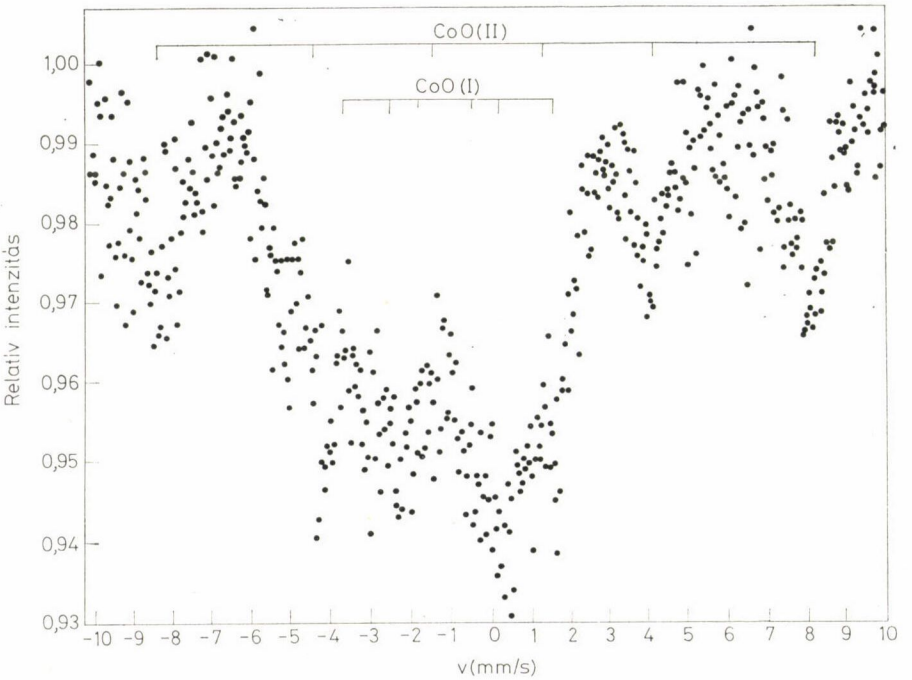
A galvánbevonatok Mössbauer-spektrumán a harmadik komponens izomer eltolódása $\delta = -0{,}01 - -0{,}11$ mm · s^{-1} és a $\Delta E = 0{,}60 - 1{,}15$ mm · s^{-1} A félértékszélességek különbözőek voltak a leválasztó fürdő jellegétől függően. A tiszta citrátfürdőből leválasztott bevonatok (2. és 3. minta) esetében a harmadik komponens Γ-ja: 0,22, ill. 0,29 mm · s^{-1}, míg az 1. és a 4. minták esetében jóval nagyobb: 0,84, ill. 0,90 mm · s^{-1}. Ezek a Mössbauer-paraméterek összhangban vannak a kobalt-cianidok emissziós Mössbauer-spektrum jellemzőivel [22]. Valószínű ugyanis, hogy a CN^--tartalmú környezet következtében a kobalt cianidvegyületei épülnek be a galvánbevonatba. A $Co(CN)_2$ emissziós Mössbauer-spektruma területének több mint 50%-a a $0 \pm 0{,}6$ mm · s^{-1} sebességtartományban található [22].

Kiszámítottuk az egyes mintákban a kobalt relatív, átlagos Debye—Waller-faktorait a 4. mintára normalizálva. Ezek a következők: $f = 1{,}17$ az 1. mintánál, $f = 1{,}52$ a 2. mintánál és $f = 1{,}24$ a 3. minta esetében. Ezen értékek közvetlenül arányosak az elemi kobaltnak tulajdonítható Mössbauer-vonal alatti területtel. Így, mivel valószínűleg a nemfémes komponensekre vonatkozó Debye—Waller-faktorok lényegesen kisebbek, mint az elemi kobalté, a nemfémes komponensek koncentrációi jóval nagyobbak, mint az a 4. táblázatban közölt területarányokból következne.

A 3. mintát 400 °C-on nitrogénatmoszférában hőkezeltük 24 órán keresztül. A hőkezelt galvánbevonat szobahőmérsékleten és 78 K-en felvett Mössbauer-spektrumai a 14. és 15. ábrán láthatók. A 14. spektrum 2 széles vonalra dekomponálható, amelyek Mössbauer-paraméterei: $\delta = -1{,}12$ mm · s^{-1}, ill. $-0{,}48$ mm · s^{-1}, a $\Gamma = 0{,}72$ mm · s^{-1}, ill. 0,88 mm · s^{-1}. A $-1{,}12$ mm · s^{-1} izomer eltolódás érték a Fe^{II}-állapotra jellemző, és a kvadrupólusfelhasadás



14. ábra. A 400 °C-on hőkezelt 3. minta szobahőmérsékleten felvett Mössbauer-spektruma



15. ábra. A 400 °C-on hőkezelt 3. minta Mössbauer-spektruma 78 K-en

hiánya a Fe^{II}-atomok környezetének köbös szimmetriájára utal. A $-0{,}48$ mm $\cdot$ s^{-1} izomer eltolódású Mössbauer-vonal Fe^{III} jelenlétét jelzi, ami azonban nem bizonyítja egyértelműen, hogy a kobalt III-as oxidációs számú állapotban is jelen volt a galvánbevonatban, ugyanis a vas magasabb oxidációs állapotai a Co^{II} elektronbefogását követő Auger-kaszkád következményeként is kialakulhatnak. Ismeretes, hogy a CoO emissziós Mössbauer-spektruma mind a Fe^{II}, mind a Fe^{III} jellemző Mössbauer-paramétereit mutatja. A kétféle állapot relatív koncentrációja a CoO-rácsban levő lyukak számának a függvénye [23—27].

A hőkezelt galvánbevonat 78 K-en mért Mössbauer-spektruma (15. ábra) két szextett és néhány kis intenzitású vonal szuperpozíciójának tekinthető. Az egyik szextett Mössbauer-paraméterei a Fe^{II}-állapotra jellemzőek, a mért belső mágneses tér $1{,}35 \cdot 10^7$ Am^{-1} (170 kOe). A második szextett a Fe^{III}-állapotnak felel meg, a belső mágneses tér ebben az esetben $4{,}22 \cdot 10^7$ Am^{-1} (530 kOe). Ezek az értékek jó egyezésben vannak az Ok és Mullen [23] által a CoO-ra kapott kísérleti adatokkal. A többi vonal valószínűleg a 6 vonalas spektrumot adó komponensek paramágneses képviselői, biztosan azonban nem identifikálhatók.

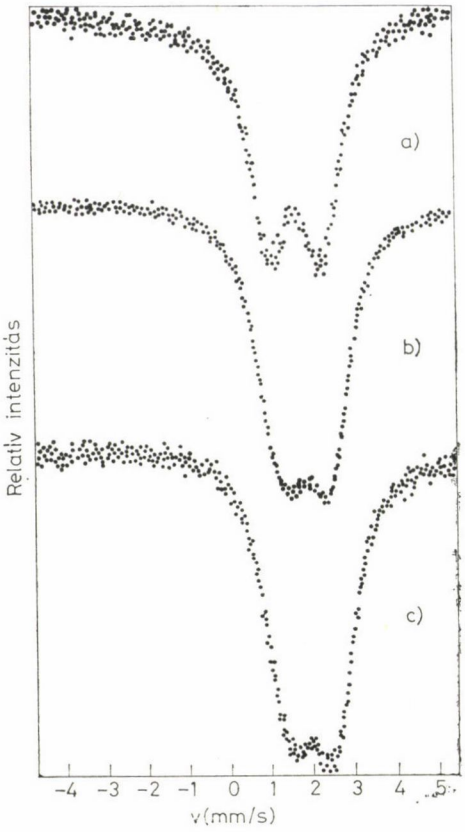
Összevetve valamennyi Mössbauer-adatot, nyilvánvaló, hogy a hőkezelt galvánbevonatban a kobalt főleg CoO formájában van jelen.

Minthogy a galvánbevonat a hőkezelés előtt tartalmazott Co^{III}-at β-CoOOH formában, elképzelhető, hogy a Co^{III} és az elemi kobalt közötti szilárd fázisú kémiai reakció Co^{II}-t eredményezett. Biztosan nem tudjuk, hogy a fémes kobalt CoO-dá történő oxidációjához szükséges összes oxigén a β-CoOOH-ból származik-e. Nem kizárt, hogy a nitrogénben szennyezésként jelenlevő oxigén is részt vett a fémes Co oxidációjában.

A hőkezelt minta cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén felvett spektrumában a paramágneses vonalak már nem jelentek meg jelentősebb intenzitással, ami azt jelenti, hogy a szuperparamágneses részecskék kollektív spinrelaxációjának frekvenciája $\left(\frac{1}{\tau}\right)$ kisebb, mint a Larmor-precesszió frekvenciája (ω). Ebből a tényből — a (3) egyenlet segítségével — meg lehet becsülni, hogy a hőkezelt mintában a szemcseméret nagyobb mint 10—15 nm (2). Ebből viszont az következik, hogy a hőkezelés során, a fémes szubsztituciális helyeken levő Co-atomok oxidációja mellett, azok szegregációja is végbemegy.

2.2. *Nikkel-ón ötvözetek és elektrokémiai úton leválasztott nikkel-ón galvánbevonatok Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata*

Az elektrokémiai úton leválasztott Ni-Sn ötvözet a szokásos előállítási hőmérsékleten (70 °C-on) és szobahőmérsékleten is kinetikailag stabilisnak tekinthető [28, 29]. Magasabb hőmérsékleten — Bennett és Tompkins szerint



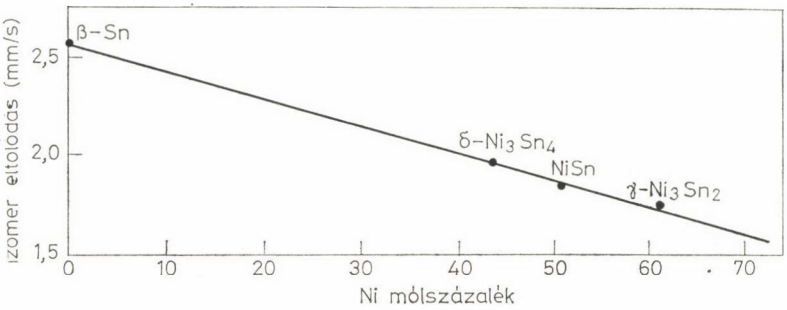
16. ábra. A Ni_3Sn_2 (a), NiSn (b) és Ni_3Sn_4 (c) ötvözetek Mössbauer-spektrumai szobahőmérsékleten

365 °C-on (30) — az NiSn két fázis keverékére bomlik: Ni_3Sn_4 és Ni_3Sn_2 keletkezik, amelyek termodinamikailag stabilis vegyületek [31, 32].

Az ötvözeteket ón és nikkel sztöchiometriai arányú keverékének nagy tisztaságú Al_2O_3-tégelyben való összeolvasztásával állítottuk elő. A galvánbevonatokat CUTHBERTSON, PARKINSON és ROOKSBY [31] szerint fluoridfürdőből választottuk le 65 °C-on 5 mA/cm² áramsűrűség mellett. Az alapfürdő 50 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$-t, 28 g NaF-t, és 35 g NH_4HF_2-t tartalmazott dm^3-enként, valamint $NiCl_2 \cdot 6H_2O$-t 0 és 400 g $\cdot dm^{-3}$ között különböző koncentrációban. Az alapfém 30 · 25 · 0,05 mm méretű rézfólia volt [33].

A Mössbauer-spektrumok felvételéhez 10^8 Bq aktivitású $Ca^{119}SnO_3$ sugárforrást alkalmaztunk, a spektrumokat abszorpciós geometriában, ill. esetenként konverziós elektrondetektort használva vettük fel.

Az olvasztással előállított ötvözetek Mössbauer-spektrumai a 16. ábrán láthatók. Az izomer eltolódások lineáris összefüggésben vannak az ötvözet Ni-koncentrációjával (17. ábra). A mért δ értékek a következők: 1,74 $\pm$ 0,02



17. ábra. Az ón izomer eltolódásának függése az nikkel-ón ötvözetekben az összetételtől

mm · s^{-1} a Ni_3Sn_4, 1,85 ± 0,02 mm · s^{-1} a NiSn és 1,96 ± 0,02 mm · s^{-1} az Ni_3Sn_4 esetében. Az izomer eltolódás értéke, azaz az ónatommagon mérhető s elektron sűrűség csökken a Ni koncentrációjának növekedésével az ón vegyértékelektronjainak az ötvözet vezetési sávjába való átmenete miatt. Az ónatomok körül levő nikkel-szomszédok átlagos számának növekedésével az ón 5s elektronpályáinak feltöltöttsége csökken.

Mindhárom ötvözet esetében a Mössbauer-spektrumon észlelt kvadrupólusfelhasadás-jellegű vonalpár valójában egy nem feloldott, kis belső mágneses tértől származó mágneses felhasadás, ami annak a következménye, hogy az ónatomokat körülvevő nikkelatomok mágneses teret indukálnak az ónatommagon.

A mágneses hiperfinomkölcsönhatás Hamilton-operátorának sajátértékei a következő formulával írhatók le:

$$E_m = -\frac{m_I \mu}{I} H \tag{4}$$

ahol m_I a mágneses kvantumszám ($m_I = I, I-1 \ldots -I$), μ az önmag mágneses momentuma: $-1{,}041\ \mu_N$ és $+0{,}67\ \mu_N$ az alap —, és a gerjesztett állapotú ^{119}Sn-magra vonatkozóan ($1\ \mu_N = 5{,}04929 \cdot 10^{-27}$ J · T^{-1}), I a magspin, amelynek értéke $\frac{1}{2}$, ill. $\frac{3}{2}$ az alap-, ill. a gerjesztett állapotú Sn esetében, és H az effektív mágneses tér. Az $m_I = -\frac{3}{2} \rightarrow m_I = -\frac{1}{2}$ átmenet a maximális különbséget eredményezi E_m értékében, ami a Mössbauer-spektrumon a maximális felhasadásban jelentkezik. ΔE_m és a Mössbauer-vonalak felhasadása közötti kapcsolat a következő összefüggéssel adható meg:

$$\Delta E_m = \frac{\Delta v}{c} \cdot E_\gamma \tag{5}$$

ahol Δv a felhasadt vonalak egymástól való távolsága cm/s-ben, c a fénysebesség, E_γ a γ-sugárzás energiája. ^{119}Sn esetében E_γ értéke 23,875 keV. Az ónatommagon levő mágneses tér a (4) egyenlettel kiszámítható: $6{,}16 \cdot 10^5$, $6{,}36 \cdot 10^5$ és $7{,}04 \cdot 10^5$ Am^{-1} (7,75, 8,00 és 8,85 kOe) adódik a Ni_3Sn_4, NiSn és Ni_3Sn_2 vegyületekre. Ezek az értékek jó egyezésben vannak az EDWARDS, EYRE és CRANSHAW [34] által mért értékekkel, továbbá összehasonlítva a $FeSn_2$ ötvözet [35, 36] esetében kísérleti úton kapott 25 kOe nagyságú belső mágneses tér értékével szintén reálisnak mondhatók, tekintetbe véve, hogy a vas és a nikkel mágneses momentumai: 2,219 és 0,604 Bohr-magneton.

A vizsgált galvánbevonatok leválasztására vonatkozó adatokat a 5. táblázat, a Mössbauer-spektrumok számítógépes dekomponálásával kapott eredményeket az 5. és a 6. táblázat tartalmazza. Az egyes fázisokban az ón %-os mennyiségét a fázisnak megfelelő Mössbauer-vonal alatti területéből, az ónnak a fázisra vonatkozó Debye—Waller-faktora segítségével határoztuk

5. táblázat

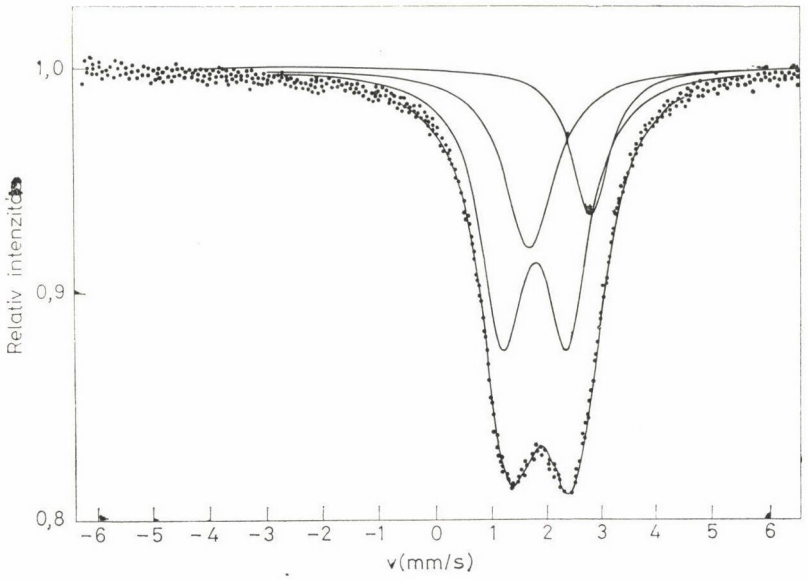
Minta száma	A galvánfürdő $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ tartalma g/dm³	Az ón mennyisége a galvánbevonatban mólszázalék*	A bevonat vastagsága mg/cm²
1	0	100	8,5
2	10	92	12,8
3	20	86	17,9
4	25	82	13,6
5	50	60	15,0
6	100	53	16,2
7	200	48	13,6
8	300	46	8,6
9	400	45	12,8

* A galvánbevonat összetételére vonatkozó adatok Cuthbertson és szerzőtársainak dolgozatából származnak (31)

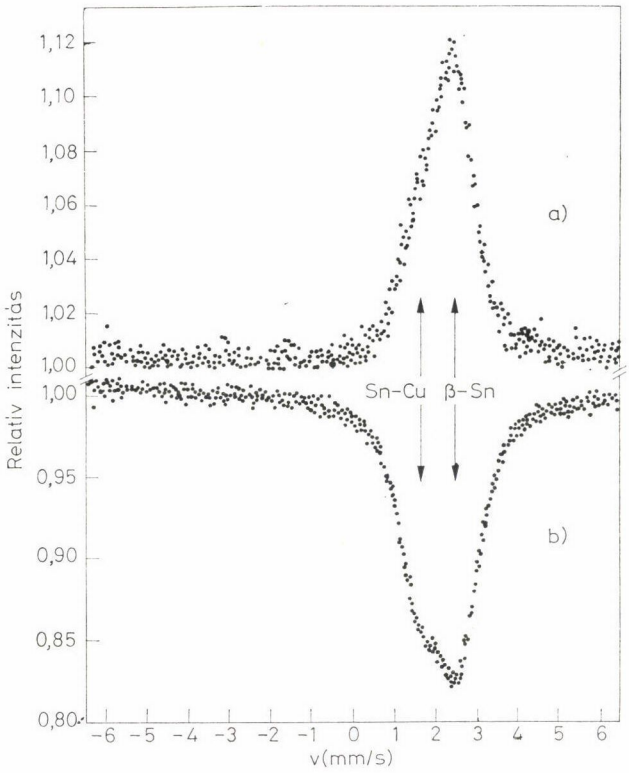
6. táblázat

Minta száma*	Fémes ón			Cu-Sn fázis			Ni—Sn fázis		
	Terület %	Az ón számított mennyisége %	δ mm · s^{-1}	Terület %	Az ón számított mennyisége %	δ mm · s^{-1}	Terület %	Az ón számított mennyisége %	δ mm · s^{-1}
1	64,8	95,7	2,45	35,2	4,3	1,52	0,0	0,0	—
4	41,8	75,0	2,46	36,4	2,4	1,53	21,8	22,6	1,73
5	15,5	29,8	2,60	25,4	2,7	1,63	59,1	67,5	1,79
6	5,0	9,4	2,56	15,3	2,1	1,80	79,7	88,5	1,90
7	0,0	—	—	—	—	—	~100	~100	1,81
8	0,0	—	—	—	—	—	~100	~100	1,85
9	0,0	—	—	—	—	—	~100	~100	1,78

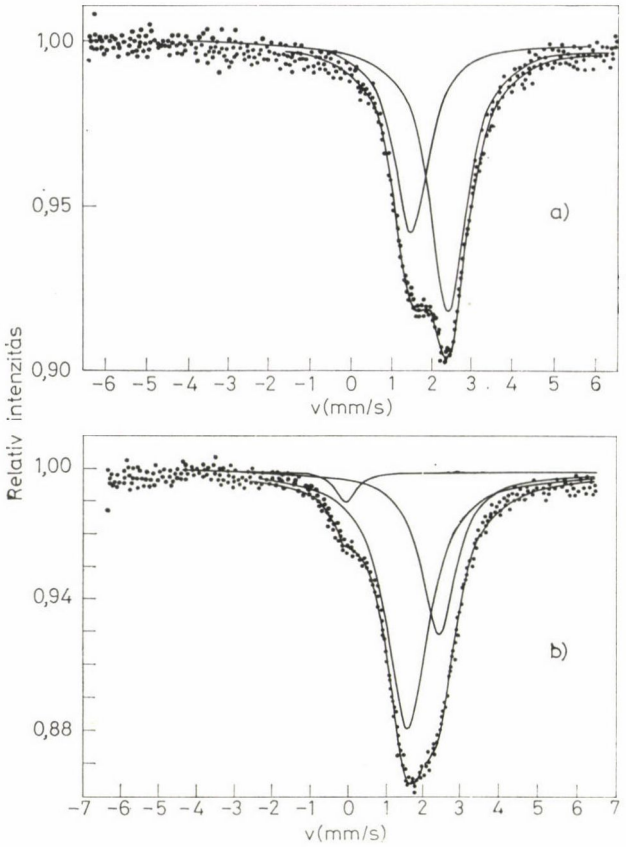
* A 2. és 3. minta esetén a Mössbauer-spektrum három komponensre való dekomponálása nem volt lehetséges.



18. ábra. **Az nikkel-ón galvánbevonat (5. minta) Mössbauer-spektruma szobahőmérsékleten**



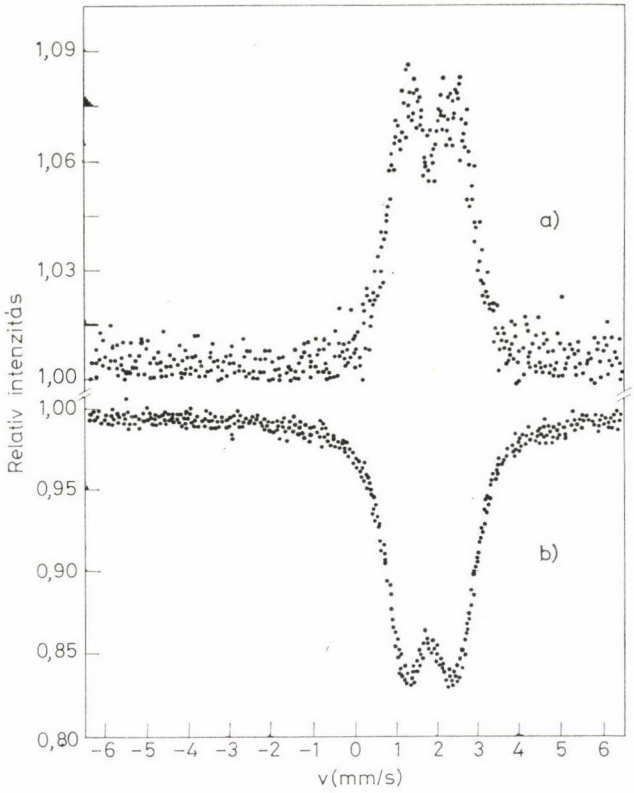
19. ábra. **A 3. minta konverziós elektron- (a) és abszorpciós (b) Mössbauer-spektruma**



20. ábra. Rézlemezre leválasztott ónbevonat Mössbauer-spektruma hőkezelés előtt (a) és hőkezelés után (b)

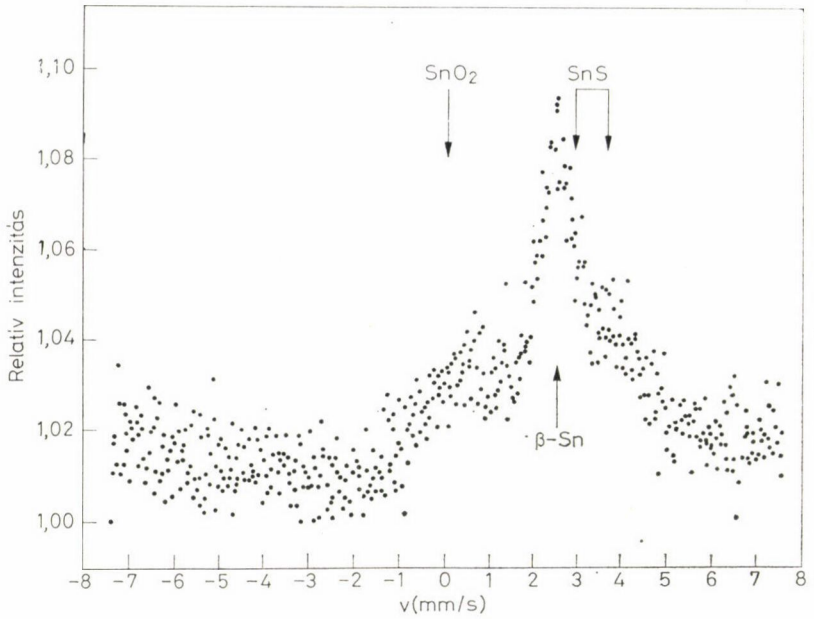
meg. Az ón-réz ötvözetben az ón Debye—Waller-faktorát 0,6-nek, a fémes ónban pedig 0,05-nek vettük [37].

Egy 50 mólszázaléknál több ónt tartalmazó galvánbevonat Mössbauer-spektruma látható a 18. ábrán. A spektrum három komponensből áll. Az első egy $\sim$1,8 mm · s^{-1} izomer eltolódású vonalpár, ami az ömlesztett ón-nikkel ötvözetek Mössbauer-paramétereit áttekintve az NiSn intermetallikus vegyület jelenlétére utal. A 2,50 $\pm$ 0,06 mm · s^{-1} izomer eltolódású szingulett elemi ónt reprezentál, a második szingulett, amelynek izomer eltolódása 1,5—1,8 mm·s^{-1} között változott az egyes bevonatokban, ón-réz ötvözet kialakulását indikálja. Ezen utóbbi vonal jelentkezett annak a galvánbevonatnak a Mössbauer-spektrumán is, amely ónnak rézfóliára való leválasztásával készült (20.a ábra), és hiányzott a 7., 8., 9. minták esetében, amelyeknél a galvánbevonat alapvetően NiSn ötvözetből állt. Más szerzők is felhívták már a figyelmet arra, hogy ónnak rézfelületre történő leválasztásakor ón-réz



21. ábra. NiSn galvánbevonat (8. minta) konverziós elektrondetektorral felvett (a) és abszorpciós (b) Mössbauer-spektruma

ötvözet képződik a két fém határfelületén [38]. A konverziós elektrondetektorral felvett Mössbauer-spektrum szintén alátámasztja azt a feltételezést, hogy az 1,5—1,8 mm · s^{-1} izomer eltolódású vonal ón-réz ötvözethez tartozik. A 19.a. ábrán a konverzióselektron-detektorral felvett Mössbauer-spektrumát, a 19.b. ábrán az abszorpciós spektrumát láthatjuk ugyanannak a galvánbevonatnak. Az ón-réz ötvözetnek tulajdonított vonal jól látható az abszorpciós spektrumon, de nem jelentkezik a konverziós elektronspektrumon, ami arra enged következtetni, hogy a kérdéses komponens nincs jelen számottevő koncentrációban a galvánbevonat felületén, ill. ahhoz közeli rétegben. Az ón-réz ötvözet mennyiségének jelentős növekedését figyeltük meg az 1. minta 300 °C-on levegőn, 3 órán keresztül tartó hőkezelése után, amint az a 20. ábrán látható. A kis intenzitású szingulett $\sim$0 mm · s^{-1} sebességnél a hőkezelés során képződő SnO_2-nak tulajdonítható. A ón-réz ötvözet izomer eltolódása arra utal, hogy a Cu/Sn arány $>$ 1 (39), tehát az ón diffundál a rézbe. A 21. ábra a 8. minta konverziós elektrondetektorral (a) és abszorpciós geo-



22. ábra. 60 g/dm³ $Na_2S_2O_3$-at és 100 g/dm³ H_2SO_4-at tartalmazó oldattal kezelt ónlemez Mössbauer-spektruma szobahőmérsékleten

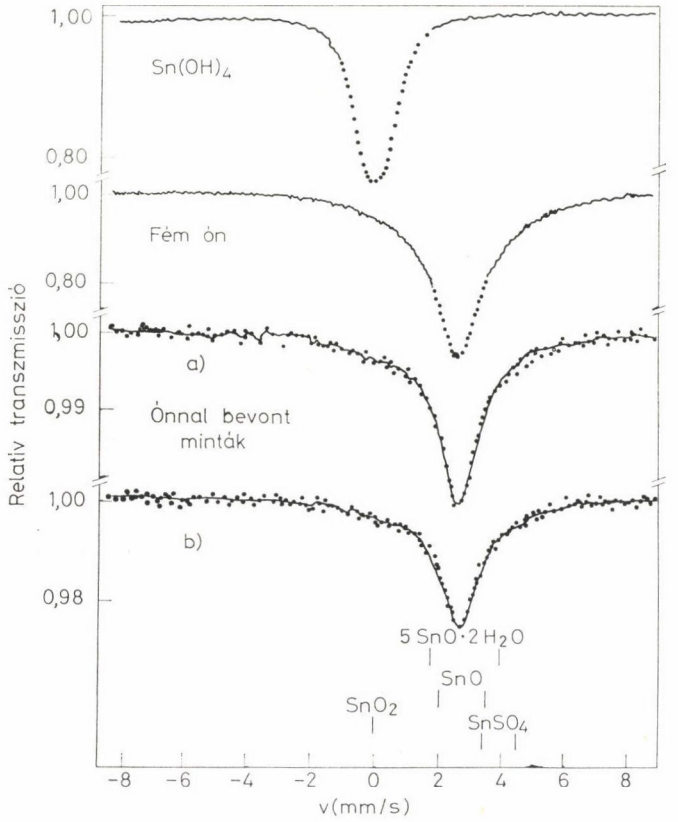
metriában (b) mért Mössbauer-spektrumait mutatja. A spektrumok hasonlósága jelzi, hogy a galvánbevonat teljes vastagságában homogén, 3 hónapos öregítés után a galvánbevonat Mössbauer-spektruma nem változott, az öregedés során tehát szerkezeti változás nem történt. A NiSn ötvözet rézfelületre történő leválasztásakor tehát ón-réz intermetallikus vegyület nem képződik, ami összhangban van SMART és ROBINS [32] korábbi eredményével.

Néhány kísérletet végeztünk a NiSn galvánbevonatok korrózióállóságának tanulmányozása céljából. is. Tiszta ónfelületet 60 g/dm³ $Na_2S_2O_3$-ot és 100 g/dm³ H_2SO_4-at tartalmazó vizes oldattal kezeltünk 3 percig, az ónfelületen fekete színű bevonat keletkezett. A korrodeált ónlemez konverziós elektronspektruma a 22. ábrán látható: SnO_2 és kismennyiségű SnS képződött a felületen.

A NiSn galvánbevonat hasonló kezelésekor a Mössbauer-spektrumon sem SnO_2, sem SnS jelenléte nem volt kimutatható. Az ötvözet tehát jobban ellenáll a korróziónak, mint a tiszta ónbevonat.

2.3. *Ónnal színezett alumínium vizsgálata Mössbauer-spektroszkópiával*

A színezett alumíniumot kiterjedten alkalmazzák tetszetősége miatt. Az arany, bronz vagy sötétbarna színeződést az anódosan előkezelt alumíniumfelület váltóáramú kezelésével érik el fémsót tartalmazó elektrolit-oldatokban.



23. ábra. Ónnal színezett minták (a és b), valamint a fémón és az $Sn(OH)_4$ szobahőmérsékleten felvett Mössbauer-spektrumai

A leggyakrabban ónsókat alkalmaznak a bronztól a barnáig terjedő színárnyalatok előállítására. Többen tanulmányozták már az ónnak az alumíniumfelületbe való beépülési módját, az eredmények azonban eléggé ellentmondóak. Egyesek [40, 41, 42] szerint az ón fémes ón formájában épül be az alumíniumba, mások [41, 43] ón-oxidok jelenlétét is valószínűnek tartják. COHEN és munkatársai [44] előzőleg híg kénsavoldatban anódosan kezelt alumínium lemezeket 20 g/dm^3 $SnSO_4$-ot tartalmazó kénsavas oldatban színeztek váltóáramú kezeléssel, miközben 10^3—10^4 nm vastagságú bevonat keletkezett. A bevonat összetételét Mössbauer-spektroszkópiával tanulmányozták. A 23. ábrán az a és b jelű Mössbauer-spektrum a fenti módon előállított mintákkal készült 78 K-en. A spektrumok alapján egyértelműen megállapítható, hogy a színes bevonat zömmel fémes ónból áll, de az ón kis mennyisége ($<$ 5 súlyszázalék) két- és négyértékű oxid, illetve hidroxid, sőt $SnSO_4$ formájában is jelen lehet.

A Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok azt bizonyítják tehát, hogy az alumíniumfelületen ónsóoldatban váltóáramú kezelés során kialakuló barna színeződést az alumínium-oxid-rétegben finoman diszpergált fémes ónrészecskék okozzák.

3. Fémek passziválódásának vizsgálata

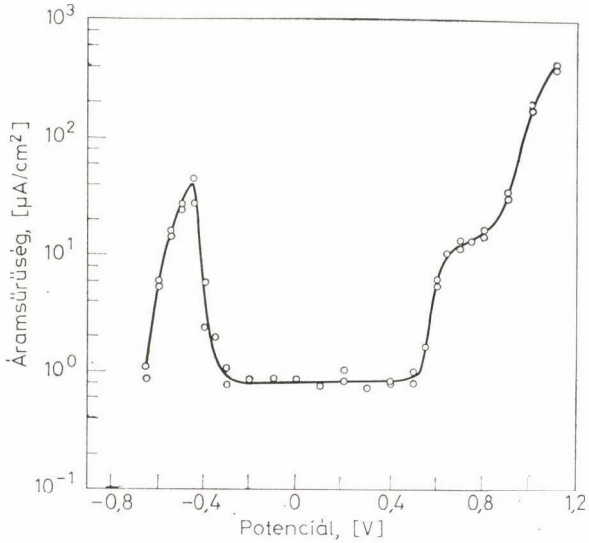
3.1. *Co-elektród passziválódása*

A fémek passziválódását igen vékony felületi rétegek képződése okozza. A fedőréteg adszorbeálódott oxigénből, különböző összetételű fém-oxidból, -hidroxidból vagy a fém oldódása közben keletkező sórétegből épülhet fel. Számos, az utóbbi időben nemvizes közegben végzett kísérleti munka [45—48] viszont azt mutatta, hogy a fémek passziválódását rendszerint a felületen képződő oxid-, illetve hidroxid-réteg okozza, mivel passzív állapot ilyen közegben csak víz jelenlétében lép fel.

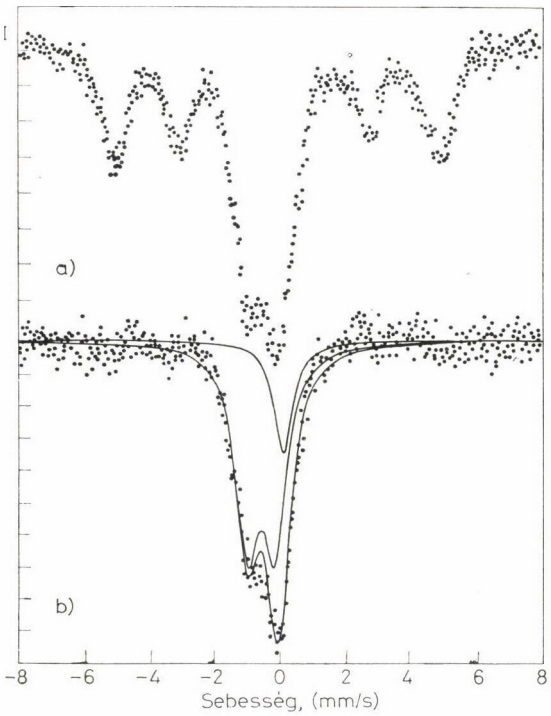
A passziválódás mechanizmusának vizsgálatakor a felületi film összetételének meghatározása döntő tényező lehet. Az elektrokémiai vizsgálati módszerek — mint ismeretes — erre csak korlátozottan nyújtanak lehetőséget (pl. coulometriás mérések). E célra elektron-, röntgendiffrakciós, optikai, mikrokémiai módszerek használatosak. MS alkalmazásával a vizsgálati módszerek köre igen előnyösen bővíthető. Ezt mutatta G. SIMMONS és munkatársainak a kobalt passziválódásával kapcsolatos vizsgálata is [49]. Az MS ui. közvetlen lehetőséget adhat „in situ" körülmények között a felületi film összetételének, szerkezetének vizsgálatára. Az említett szerzők a Co passziválódásának tanulmányozására radioaktív ^{57}Co-izotópot használtak. Az ^{57}Co-nak a gerjesztett ^{57}Fe Mössbauer-aktív leányeleme, ami γ-sugár emisszióval stabilizálódik.

A potenciosztatikus mérésekhez vékony radioaktív ^{57}Co-réteget választottak a Co-ra, 2—3 nm, illetve 5—20 nm vastagságban. A vizsgálatokat olyan plexicellában végezték, amelyikben az oldat mennyisége az emittált γ-sugarak útjában minimális (1—2 mm) volt.

Valamennyi polarizáló potenciálon, kivéve a negatívabbat, a korróziós sebesség megfelelően kicsi volt, így a felület nem vesztette el MS-i aktivitását a spektrumok felvétele alatt. Negatív potenciálon a minták felületét viszont úgy stabilizálták, hogy a mintát és az oldatot folyékony nitrogén hőmérsékletén befagyasztották és a passzív film kialakulása után a polarizációt megszüntették. A Co anódos polarizációját borátpufferben (pH = 8,5) tanulmányozták és a képződő passzív film összetételét −100; +200, +500, +800 mV-on vizsgálták. Ebben a közegben felvett potenciosztatikus görbét a 24. ábra mutatja.



24. ábra. Cobaltelektród potenciosztatikus polarizációs görbéje borátoldatban (pH = 8,5). A potenciálértékek telített kalomelektródra vonatkoznak



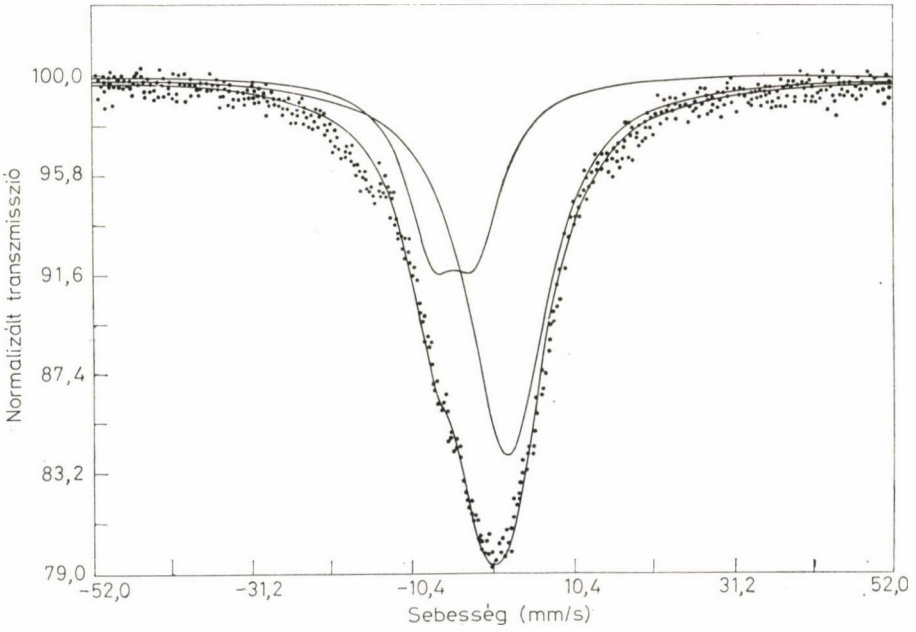
25. ábra. A ^{57}Fe emissziós spektruma +800 mV-on polarizált Co-ban. a) eredeti, b) A nem oxidálódott fém spektrum-járulékának kivonásával nyert spektrum

Az ábrán megjelölt potenciálokon polarizált minták Mössbauer-spektrumának azonosításához a következő kobalt-oxidokat és -hidroxidokat állították elő és vették fel azok Mössbauer-spektrumát (α-Co/OH)$_2$; β-Co(OH)$_2$; CoOOH; Co_3O_4; CoO). A mintákat anódos polarizáció előtt —1100 mV-on katódosan redukálták. Ezen a potenciálon regisztrált Mössbauer-spektrum szerint az aktív réteg leválasztásakor, valamint a minta tárolásakor képződő oxid redukálható.

A —100 mV-on polarizált minták Mössbauer-paraméterei a preparált α-^{57}Co(OH)$_2$ Mössbauer-spektrumával volt azonosítható. A +200 mV-on és a +500 mV-on polarizált minták Mössbauer-spektruma hasonló a preparált β-^{57}CoOOH-ra nyert adatokkal. Ennek megfelelően feltételezték, hogy ezen a potenciálon képződő passzív film egyetlen komponensből, a β-CoOOH-ból áll.

Transzpasszív tartományban +800 mV-on (l. a 25. ábrát) hasonló spektrumot kaptak, mint a passzívtartományban (+200; +500 mV), de +0,14 mm/s izomer eltolódással egy újabb komponens jelent meg a spektrumban. Ezt $^{57}Fe^{4+}$-nak tulajdonították.

Transzpasszív tartományban a szerzők valószínűsítették, hogy a passziválódást okozó felületi film külső rétege CoO_2. A vegyületet azonban nem állították elő, hogy egyértelműen bizonyítsák a feltételezésüket. Ezt a munkát közösen végeztük el a Lehigh Egyeten munkatársaival [50]. E célból



26. ábra. +600 mV-on polarizált (telített kalomelektród) platinára leválasztott Co(OH)$_2$ emissziós Mössbauer-spektruma. A dekomponált vonalak β-CoOOH — és CoO_2 jelenlétére utalnak

kobalt (IV)-oxidot állítottunk elő a $Co(OH)_2$ anódos oxidációjával borátoldatban. A Pourbaix-diagramok alapján +600; +800 és +900 mV-ot választottunk a $Co(OH)_2$ oxidációjához.

A +600 mV-on polarizált $Co(OH)_2$ szobahőmérsékletű spektruma a 26. ábrán látható. A kapott izomer eltolódások $\delta_1 = -0{,}46$ mm/s, $\delta_2 = +0{,}15$ mm/s és a kvadrupolusfelhasadás értéke $\Delta E_1 = 0{,}55$ mm/s β-CoOOH és CoO_2 jelenlétét mutatták. Ha összehasonlítjuk (l. a 7. táblázatot) a különböző potenciálokon polarizált minták β-CoOOH és CoO_2 izomer eltolódásait és a vonalterületeket, kitűnik, hogy az oxidáció teljesebb a magasabb potenciálon.

7. táblázat

*Anódosan polarizált Co-minták emissziós spektrumainak Mössbauer-paraméterei**

Polarizációs potenciál (mV)	A két mintakomponens izomereltolódása és területe			
	β—CoOOH (Fe^{III})		CoO_2 (Fe^{IV})	
	vonalterület	δ^1 (mm/s)	*vonalterület*	δ_1 (mm/s)
+600*	34%	−0,46	66%	+0.15
+800	10%	−0.51	90%	+0.11
+900	0	—	100%	+0.08

* A δ értékek vasra vonatkoznak $\pm$ 0,05 mm/s pontossággal.
** Levegőn mérve +600 mV-os polarizáció után.

Három hónapi levegőn való tárolás után újra felvettük az előzőleg 900 mV-on polarizált minták Mössbauer-spektrumát, amelyek azt mutatták, hogy az anódos polarizáció megszünése után a CoO_2 elbomlik. A kapott termék Mössbauer-spektrumát egy kvadrupolusdublettre és egy -szingulettre lehetett felbontani. Ezek Mössbauer-paraméterei megegyeztek a KÜNDIG és munkatársai [51] által a Co_3O_4-vegyületekre publikált adatokkal. A kvadrupolusdublettet a Co_3O_4 spinelrácsában oktaéderes helyzetben levő Co-ból keletkező Fe^{III}-nak, míg a szingulettet a tetraéderes pozícióban levő Co^{II}-ből — Auger-hatás miatt keletkező — Fe^{III}-nak tulajdonították.

Ha feltételezzük, hogy a Debye—Waller-faktor mindkét pozícióban azonos, akkor a szingulett és a dublett területe azt jelenti, hogy az oxid sztöchiometriai összetétele:

$$[Co^{2+}_{0,6}] \text{ tetraéderes } [Co^{3+}_{2,34}] \text{ oktaéderes } O_4$$

A bomlás pedig a következő módon történik:

$$3CoO_2 \rightarrow Co_3O_4 + O_2 \qquad (2)$$

Anódosan +500 mV-on, borátoldatban polarizált fémkobaltminták Mössbauer-spektrumát összevetettük a +600 mV-on, +800 és 900 mV-on polarizált $Co(OH)_2$ spektrumával. Ennek alapján megállapítottuk, hogy a film β-CoOOH és CoO_2 elegye.

3.2. *Az ónelektród passziválódása*

Érdekesnek ígérkezett — a gyakorlati szempontból is fontos — ón passziválódásának vizsgálata Mössbauer-spektroszkópia alkalmazásával. Korábban az ón passziválódását elektrokémiai módszerrel mind savas, mind lúgos oldatban igen sokan vizsgálták. Lúgos közegben NaOH- és Na_2CO_3-oldatban főleg galvanosztatikus és coulometriás vizsgálatok alapján úgy találták, hogy negatívabb potenciálokon az SnO vagy $Sn(OH)_2$ képződése okozza a passzív állapot kialakulását [52—59], pozitívabb potenciálon viszont SnO_2 vagy $Sn(OH)_4$ képződik [54, 56, 60]. Borátpufferben (pH = 8,5) is történtek vizsgálatok, de az oxid természetére a szerzők nem tettek megállapítást. POUGH, WARNER és GABE [60] adatai szerint 0,1 mól/dm^3 koncentrációjú Na-borát-oldatban a passzív állapot kialakulásához szükséges kritikus áramsűrűség négy nagyságrenddel kisebb, mint az agresszívabb, nagyobb pH-jú NaOH-, illetve Na_2CO_3-oldatokban. A passzív állapotban mérhető áramsűrűséget is kisebbnek találták borátoldatban, mint az említett két lúgos oldatban. A szerzők azt is észrevették, hogy az agresszívabb közegben a képződő oxidfilm színes és a szín a polarizációs potenciál és az idő függvénye. A vizsgálatok ellenére — mint láttuk — a borátpufferben ónon képződő felületi film összetétele nem tisztázott. Közös kutatási munkánkban a Lehigh Egyetem CSCS Intézetével célul tűztük ki, hogy tisztázzuk a film összetételét Mössbauer-spektroszkópia alkalmazásával, sőt a réteg összetételén kívül meghatározzuk különböző kísérleti körülmények között a film vastagságát és stabilitását is. A Mössbauer-méréseket abszorpciós és emissziós geometriában végeztük [61].

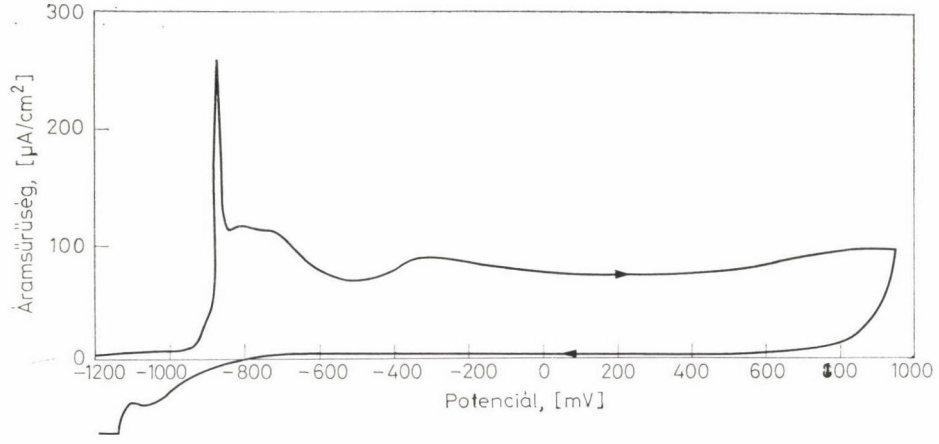
Az ón felületén képződő passzív film abszorpciós Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatához szükséges, hogy a fém/oxid felülethányada minél nagyobb legyen. Ezt úgy biztosítottuk, hogy igen vékony ónréteg passziválódását tanulmányoztuk. Az ónt $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm vastagságú alumínium lemezre választottuk le. A bevonatkészítéshez az Al igen jónak bizonyult, mivel abszorpciós hatáskeresztmetszete kicsi a 23,87 keV energiájú gamma-sugárzásra vonatkozóan, és anódos polarizációkor borátpufferben inert módon viselkedik. Vasra és rézre is megpróbáltuk az ón leválasztását, de ezek alkalmazását intermetallikus vegyületek képződése miatt elvetettük. A leválasztott ón vastagsága 10—30 nm volt.

Viszonylag jól tapadó ónréteget lúgos ónfördőből kaptunk. Az alumínium felületét leválasztás előtt mechanikai úton políroztuk, 10%-os forró NaOH-oldatban oldottuk és rövid időre 30%-os HNO_3-ba mártottuk. A mintát desztillált vízzel többször lemostuk, majd szárítottuk. A leválasztás 70 °C-on 0,2 A/dm^2 áramsűrűséggel a következő összetételű oldatból történt: 25 g/dm^3 SnI_4 (a só dúsított ^{119}Sn-t tartalmazott); 12 g/dm^3 NaOH, 1,5 g/dm^3 Na-acetát és 1,1 g/dm^3 30%-os H_2O_2. Az ónréteg átlagos vastagságának méréséhez az

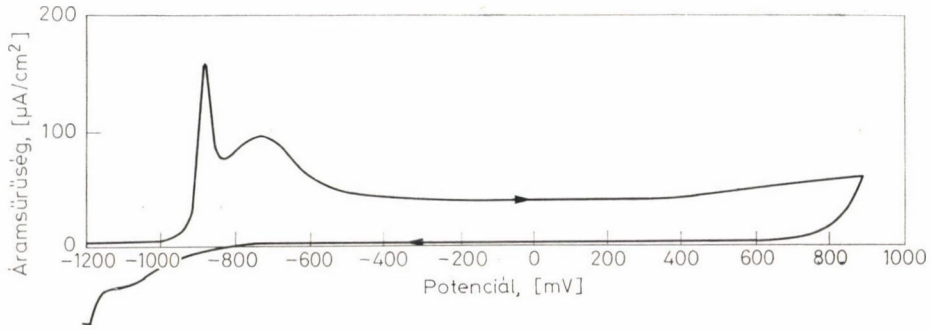
ónréteget 1 mól/dm³ H_2SO_4-ban feloldottuk és az oldat óntartalmát impulzus polarográfia módszerével meghatároztuk. Borátpufferben a különböző potenciálokon polarizált minták Mössbauer-spektrumát úgy vettük fel, hogy a polarizációt egy adott időpontban megszakítottuk és a még nedves mintát cseppfolyós nitrogénben azonnal lefagyasztottuk. E rövid idő alatt nem kellett számolni a minta α-ónná történő átkristályosodásával. A Mössbauer-forrás 1,85 · 10^8 Bq aktivitású $Ba^{119}SnO_3$ volt. A forrás által keltett karakterisztikus röntgensugárzást palládium fólia szűrte ki. Valamennyi abszorpciós spektrum $BaSnO_3$-ra vonatkozik.

Az emissziós Mössbauer-spektroszkópiai méréseket ugyanabban a cellában végeztük, amit korábban SIMMONS, KELLERMAN és LEIDHEISER használt a kobalt passziválódásának tanulmányozásakor [49]. Az emissziós vizsgálatokhoz az ónt ónra választottuk le $^{119m}SnCl_2$-ot tartalmazó híg oldatból, amelynek 10 cm³-e 0,022 g HCl-at és 0,056 g NaOH-ot tartalmazott. Leválasztás előtt a minta felületét políroztuk, sósavban marattuk, desztillált vízzel gondosan lemostuk és szárítottuk. A leválasztás szobahőmérsékleten 0,1 A/dm² áramsűrűséggel 8 órán át történt. A radioaktív ón specifikus aktivitása 1,48 · 10^{10} Bq volt, a leválasztott 14 nm vastag réteg aktivitása közelítőleg 1,48 · 10^5 Bq. Az emissziós vizsgálatokhoz $Ca^{119}SnO_3$ referencia-abszorbenst használtunk.

A potenciodinamikus görbéket 10 mV/s sebességgel −1200 mV-on 10 percig redukált ónmintákon regisztráltuk növekvő és csökkenő potenciálok irányában. Ugyanabban az oldatban két egymás után regisztrált potenciodinamikus görbe látható a 27. és 28. ábrán. A 27. ábrán −350 mV-on (0,1 N kalomelre vonatkozó érték) megfigyelhető helyi maximum a 28. ábrán már nem látható. A tiszta Al-on regisztrált potenciodinamikus görbék közül is

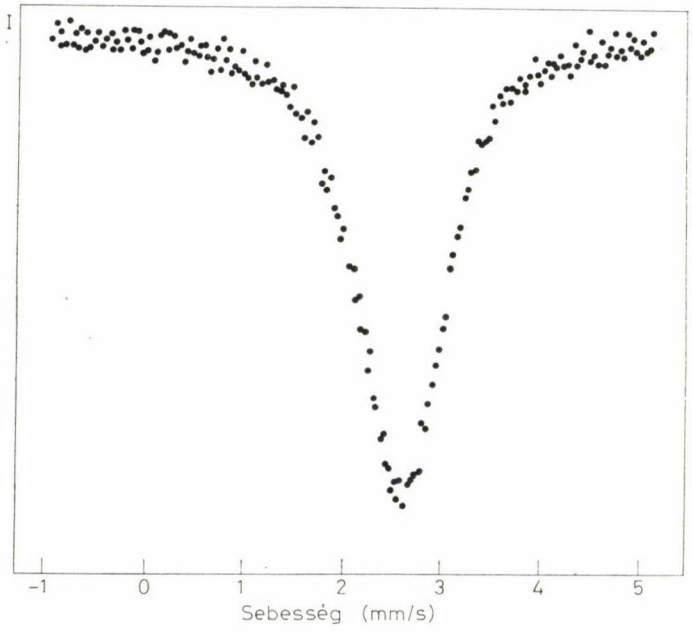


27. ábra. Al-ra leválasztott ónrétegen katódos redukció után 10 mV/s sebességgel felvett potenciodinamikus görbe. A potenciálértékek 0,1 N kalomelelektródra vonatkoznak



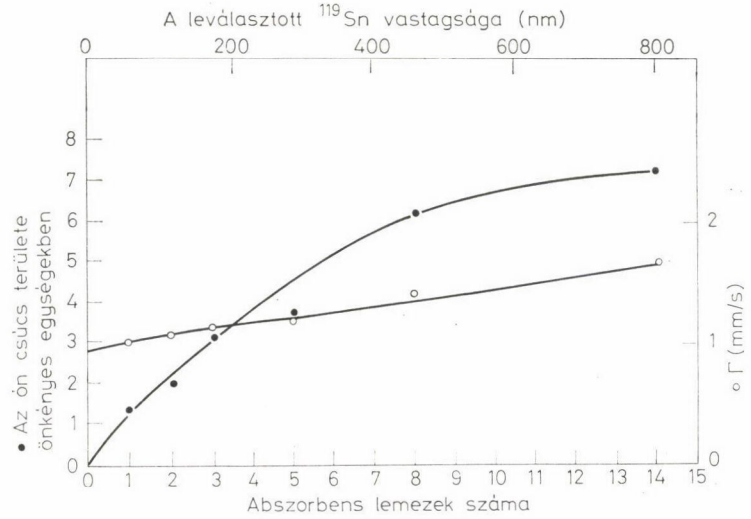
28. ábra. Al-ra leválasztott ón potenciodinamikus görbéje borátoldatban. A mintát előzőleg —1000 +800 mV potenciálintervallumban polarizáltuk. A görbén a 31. ábrán megfigyelhető helyi maximum —250 mV-nál nem lép fel

csak a legelső görbén figyelhető meg határáramszakasz —350 mV-on. Megjegyezzük azt is, hogy tiszta ónon regisztrált potenciodinamikus görbe a 28. ábrán bemutatott görbével egyezik meg. Ezen kísérleti adatok alapján arra következtettünk, hogy a —350 mV-on az alumínium felületén oxidréteg képződik és a kialakult passzív állapot az adott potenciálintervallumban tartósan megmarad, elektrokémiai redukcióval nem szüntethető meg. Az Al tehát inert módon viselkedik borátpufferben az ón passziválódásakor. Így



29. ábra. Borátoldatban —1200 mV-on 10 percig katódosan redukált ónminta Mössbauer-spektruma 78 K-en

vizsgálatainkhoz elektrokémiai szempontból is megfelelő objektumnak bizonyult. A 29. ábra —1200 mV-on 10 percig redukált ónminta Mössbauer-spektrumát mutatja 78 K-en. A maximum helye 2,6 mm/s-nél található és a félértékszélesség 0,99 ± 0,01 mm. Ezek az adatok a fémónra jellemzőek és azt bizonyítják, hogy a vizsgált vékony ónréteg hasonló krisztallográfiai felépítésű, mint a nagy tömegű fémes β-ón. A katódosan kezelt minták spektrumai nem utaltak Sn^{IV} jelenlétére a fém felületén, ami azt jelenti, hogy a levegőn képződött oxid vagy az előző anódos polarizációkor kialakított oxid katódos kezeléssel eltávolítható. Tanulmányoztuk a csúcs alatti területnek és a félértékszélességnek a gamma-sugárral átsugárzott ónréteg vastagságától való függését. Ehhez több Al-ra leválasztott ónminta együttes Mössbauer-spektrumát regisztráltuk a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén. A kapott adatokat a 30. ábrán mutatjuk be. Meg kell jegyezni, hogy a csúcs alatti terület a vizsgált vastagságintervallumban (10—30 nm) közel lineáris és a félértékszélesség nem változik jelentősen ugyanebben az intervallumban. A felületen képződő ón-oxidra nem határoztunk meg hasonló adatokat, de feltételeztük, hogy ón-oxidra is ugyanilyen összefüggés érvényes, tehát az oxidhoz tartozó csúcs területe lineáris függvénye az oxidban levő ón mennyiségének. Vizsgálataink során hamar kiderült, hogy a spektrumnak két kimutatható összetevője az Sn és az SnO_2. Hogy meghatározzuk ennek a két komponensnek a relatív mennyiségét és az SnO_2 vastagságát, szükség volt az Sn és SnO_2 Debye—Waller-faktorának ismeretére. 78 K-en az SnO_2 Debye—Waller-faktora 0,5, az óné 0,4 (62). Feltételeztük, hogy cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén a fémón és a passzív rétegben levő igen vékony bevonatot képező



30. ábra. Mössbauer-vonal szélességének és területének függése az ónadszorbens vastagságától

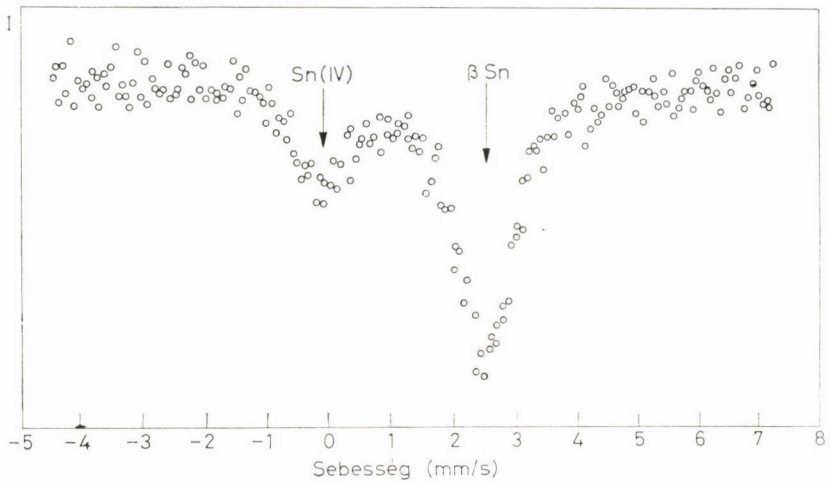
8. táblázat

Abszorpciós geometriában nyert Mössbauer-vizsgálatok eredményei 78 K-en nyert adatok

Polarizáló potenciál (mV)	Polarizáció időtartama (perc)	SnO_2 vonal területe (%)	Izomer* eltolódás (mm/s)	Maximális félérték-szélesség (mm/s)	A meghatározott SnO_2 vastagsága (nm)
1200 katódosan kezelt minta	10	0	—	—	—
−890	5	5.14±0.4	−0.08±0.04	0.98±0.02	1.5
−875	60	8.00±2.16	+0.04±0.10	1.12±0.17	2.3
−860	0.33	6.14±0.4	−0.16±0.03	1.01±0.01	1.7
−843	60	5.50±0.94	−0.04±0.07	1.28±0.25	1.6
−785	60	3.81±1.60	−0.20±0.12	0.75±0.40	1.1
−785	60	2.70±1.09	−0.12±0.10	0.65±0.33	0.8
−500	60	6.04±2.24	−0.20±0.14	1.11±0.46	1.7
+250	30	6.10±0.95	−0.04±0.07	1.28±0.23	1.7
+250	30	6.80±1.17	+0.12±0.05	0.79±0.17	1.9
+250	6	6.32±0.30	+0.03±0.03	0.99±0.25	1.8
+1000	60	7.97±1.16	−0.12±0.06	1.28±0.28	2.3
+1100	60	8.85±0.45	+0.08±0.02	0.98±0.09	2.5
+1180	3	8.19±1.05	−0.04±0.05	1.20±0.18	2.3

* Feltételeztük, hogy a Debye—Waller-faktor értéke ónra és SnO_2-ra ugyanaz az érték 78 K-en.
* $BaSnO_3$-ra vonatkoztatva

SnO_2 Debye—Waller-faktora ugyanaz az érték és ez sem az ón, sem az SnO_2 vastagságával nem változik. A 8. táblázatban összefoglaltuk a +890 és a +1180 mV potenciálintervallumban polarizált ónminták spektrumai alapján meghatározott Mössbauer-paramétereket. Az SnO_2 vastagságának számolásakor felhasználtuk az impulzus polarográfiás eredményt, amely szerint 28,5 nm vastag ónréteg borítja az alumínium mindkét oldalát. Természetesen minden Mössbauer-spektrumot azonos körülmények között leválasztott ónmintán vettünk fel. A minták anódos polarizációját minden esetben 10 perces katódos redukció előzte meg. Katódos redukció után még a 30 napig zárt konténerben tárolt mintákon sem lehetett oxidot találni. A minták ennél hosszabb tárolása azonban olyan felületi oxidok képződését eredményezte, amelyeket nem tudtunk redukálni. Ezért ezeket a mintákat további vizsgálatainkkor nem használtuk. A +250 mV-on 60 percet polarizált 10 nm vastag ónminta Mössbauer-spektruma látható a 31. ábrán. A spektrumon megjelenő ón és SnO_2-csúcs jól reprodukálható. Sn^{II}-vegyületeknek megfelelő csúcsot viszont egyetlen spektrumon sem találtunk. Ennek megfelelően a spektrumok alapján csak azt állíthatjuk, hogy a passzív filmben Sn^{II} kimutatható koncentrációban nincs jelen. Termodinamikai számítások azt mutatták [63], hogy oxidáló közegben az SnO_2 stabilisabb az SnO-hoz képest, ugyanakkor egy bizonyos potenciálintervallumban, az $Sn(OH)_2$ stabilisabb az $Sn(OH)_4$-nál.



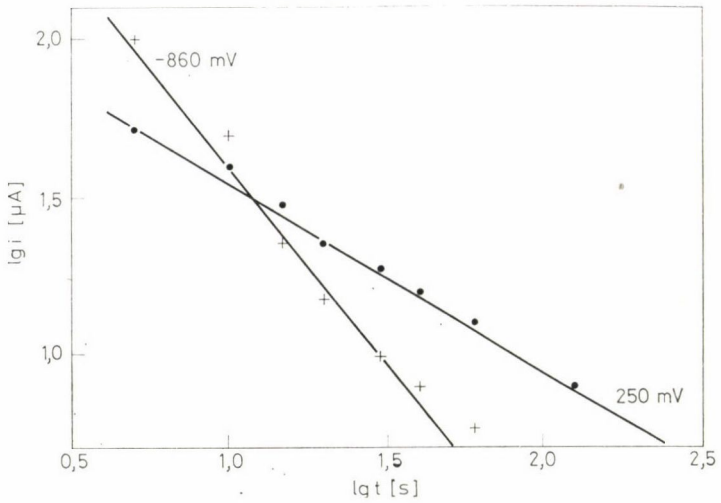
31. ábra. Borátoldatban +250 mV-on 60 percet polarizált ónminta Mössbauer-spektruma

Mérésünk szerint tehát a tanulmányozott potenciálintervallumban a borátoldatban képződő passzív film különbözik a hidroxid- vagy karbonátoldatokban képződőtől, mivel a film ez esetben zömmel négyértékű ónt tartalmaz. SnO_2-ra a 8. táblázatban összefoglalt izomer eltolódások átlaga $BaSnO_3$-ra vonatkoztatva −0,06 mm/s, −0,2 és +0,08 mm/s szélsőértékkel.

Cohen, Raub és Muramaki az $Sn(OH)_4$ spektrumából 0,0 mm/s izomer eltolódás értéket kapott [64]. Az izomer eltolódások alapján tehát nem tudjuk megkülönböztetni a vízmentes SnO_2-ot a hidráttartalmútól.

A borátpufferben képződő oxid −500 +1100 mV potenciálintervallumban az elektrolittal szemben igen ellenálló. Az ón oldódása −500 mV felett még transzpasszív tartományban is elhanyagolható. Ha pl. az ónt +1050 mV-on 400 percig polarizáltuk — itt az oxigénfejlődés igen intenzív — akkor az abszorpciós csúcs intenzitása gyakorlatilag ugyanaz volt, mint a korábbi 60 perces polarizációkor. Az ónréteg vastagsága tehát a polarizáció 400 perce alatt ezen a potenciálon nem változott. Az ón kismértékű oldádását csupán a −860 mV-on történő polarizációkor kellett feltételezni. A 32. ábrán log-log ábrázolásban tüntettük fel két potenciálon a határfelületen átfolyó áramerősséget az idő függvényében. −860 mV-on hosszabb idejű polarizációkor az átfolyó áram nagyobb, mint a rövidebb polarizációs idő extrapolarizációjával kapott érték lenne. Ezt az eltérést valószínűleg az okozza, hogy az oxid folytonos oldódása maitt az áram egy része arra fordítódik, hogy pótolja a leoldódott oxidot. +250 mV-on ilyen eltérést nem tapasztaltunk.

Az „in situ" emissziós kísérletek igen szegény spektrumot szolgáltattak. Valószínűleg a leválasztott réteg kis aktivitása $1{,}48 \cdot 10^5$ Bq, valamint a nagyon vékony rétegű Sn kis Debye—Waller-faktora miatt. Nincsenek ada-



32. ábra. Ónelektródon konstans potenciálon meghatározott lgj-log-t összefüggés; j, áramsűrűség $\left[\frac{\mu A}{cm^2}\right]$ t, idő percben

taink arra vonatkozóan, hogy a Debye—Waller-faktor értékét hogyan befolyásolja a vastagság, de finom, diszperz ónon ismerjük a Debye—Waller-faktor értékeit 93 és 300 K-en: 0,25 és 0,022 [65]. Ezek az eredmények arra utalhatnak, hogy 1—2 nm vastag filmek Debye—Waller-faktorai igen kicsik. Az alacsony értékeket kiküszöbölhettük volna 78 K-en történő mérésekkel, ekkor ui. a passzív film felületén megfagyott folyadék szolgált volna szilárd mátrixként. Kis aktivitású minták esetében a spektrum elkülönítése a háttértől ugyancsak problémát okozott. A —800 mV-on polarizált vékony ónminta 8 napig mutatott Mössbauer-spektruma a hosszú futtatás ellenére sem szolgáltatott több információt, mint az abszorpciós geometriában felvett spektrumok. A dolgozatban bemutatott vizsgálatok demonstrálják, hogy a Mössbauer-spektroszkópia az elektrokémia különböző területén is igen előnyösen alkalmazható.

Összefoglalás

A Mössbauer-spektroszkópiát tíz év óta használják eredményesen a vaskorrózió kinetikájának és mechanizmusának a tanulmányozására. Újabban ez a módszer az elektrokémia újabb területein is alkalmazást nyert.

A kobalttal keményített arany-galvánbevonatokban a Mössbauer-spektroszkópia segítségével meg lehetett határozni a kobalt kémiai pozícióit, ami fémes kobalt, kobalt-oxid-hidroxid és kobalt-cianid volt.

A réz felületére elektrokémiai úton leválasztott nikkel-ón ötvözetek Mössbauer-vizsgálata információt szolgáltatott a bevonat kémiai összetételére és mágneses szerkezetére. A leválasztott ón a réz alappal is ötvöződött.

A Mössbauer atomokat tartalmazó elektródok felületén képződött passzív rétegek vastagságát és kémiai összetételét egyaránt nyomon lehetett követni a módszer segítségével.

A kobalt elektród felületén (pH = 8,5-ös borátpufferben) képződő passzív film fő alkotórésze a β-CoOOH, aminek egy része magasabb polarizációs potenciáloknál CoO_2-vé oxidálódik. A platina elektródra anódosan leválasztott $Co(OH)_2$ anódos oxidációja szintén β-CoOOH és CoO_2 képződését eredményezte. Az ónelektród felületén borátpufferban képződő passzív filmben a Mössbauer-spektrumok ón (IV)-oxid és hidroxid jelenlétét detektálták.

Summary

Mössbauer spectroscopy has been used successfully for the study of the kinetics and mechanism of the corrosion of iron for ten years. This technique has recently been used for the investigation of several other problems of electrochemistry as well.

The chemical position of Cobalt was studied in cobalt-hardened gold electrodeposits. Mössbauer emission spectra revealed the presence of metallic cobalt in substitutional sites in the gold lattice and of a smaller amount of cobalt-oxyhydroxid and cobalt-cyanides.

Tin-nickel alloys were electrodeposited on the surface of copper. The Mössbauer phase analysis of the electroformed layer identified NiSn, elemental Sn and SnCu alloy components. The latter one was formed in the Cu-Sn interface. The ratio of the amounts of the detected components was the function of the tin and nickel concentration in the electroplating solution. The magnetic field at the tin nucleus in the NiSn alloy was 8kOe ($6{,}37 \cdot 10^5 Am^{-1}$).

Emission spectra of anodically formed $^{57}Co(OH)_2$ deposited on a platinum electrode in a borate buffer were recorded in situ: during anodic polarization at +600 to +900 mV (vs. saturated calomel electrode). The Mössbauer spectra gave evidence of the formation of β-CoOOH and CoO_2 on the surface of the electrode. Mössbauer studies of the passive film formed on tin were carried out in borate buffer at pH 8,5. The predominant tin species in the passive film was a tin(IV) compound and the thickness of it was a function of the applied potential and ranged from 0,8 to 2,5 nm.

IRODALOM

1. Dézsi J., Vértes A., Kiss L.: J. Radioanal. Chem. 2. 183 (1969).
2. Vértes A.: Oldatszerkezeti vizsgálatok Mössbauer spektroszkópiával, A Kémia Újabb Eredményei (Szerkeszti Csákvári Béla) 28. kötet Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975.
3. Péev T., Georgieva, M., K., Nagy S., Vértes A.: Radiochem. Raioanal. Letters. 33, 265 (1978).
4. Vértes A., Kuzmann E., Nagy S., Nagy F., Domonkos L., Hegedüs Z.: Proc. Conf. on the Application of the Mössbauer Effect, Cracow, Poland 25—30 August (1975) Edited by: A. Z. Hrynkiewicz and J. A. Sawicki.
5. Graham, M. J., Cohen, M.: Corrosion — 32, 432 (1976).
6. Huffmann, G. P.: Mössbauer Effect Methodology, Edited by I. J. Gruverman and C. W. Seidel, V. 10. p. 209. Plenum Press New York, London 1976 and Nucl. Instr. and Meth. 137, 267 (1976).
7. Huffmann, G. P., Dunmyre, G. R.: J. Electrochem. Soc.
8. Bonchev, Zw., Jordanov, A., Nunkova, A.: Nucl. Instrum. Methods. 70, 36 (1969).
9. Simmons, G. W., Kellerman, E., Leidheiser, H.: Corrosion 29, 227 (1973).
10. Povickii, V. A., Solugin, A. N., Baldochin Yu, V., Makarov, E. F., Povickii, A. N., Shukin, N. F.: Zashchita Metallov, 4, 498 (1977).
11. Kündig, W., Bömmel, H., Constabaris, G., Lindquist, R. H.: Phys. Rev. 142, 327 (1966).
12. Vértes A., Ranogajec-Komor M., Gelencsér P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 77, 55 (1973).
13. Reid, F. H. Goldie, W.: Gold Plating Technology, 21. és 22. fejezet 259—294. oldal, Electrochemistry Publications, Ltd., Ayr, Scotland (1974).
14. Parkinson, N. Britton, S., Angles, R.: Sheet Metal Ind. **28,** 1 (1951).
15. Clarke, M., Britton, C. S.: Corr. Sci. **3,** 207 (1963).
16. Antler, M., Feder, M., Hornig, C. F., Bohland J.: Plating and Surface Finishing **63,** 30 (1976).
17. Leidheiser, H. Jr., Vértes, A., Varsányi, M. L., Nagy-Czakó I.: J. Electrochem. Soc. **126,** 391 (1979).
18. Styert, W. A., Taylor, R. D.: Phys. Rev. **134,** 716 (1964).

19. STEEN, C. F., HOWARD, D. G., NUSSBAUM, R. H.: Solid State Communications **9,** 865 (1971).
20. SIMMONS, G. W., KELLERMAN, E., LEIDHEISER, H. JR.: Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys., 65—68. oldal Natl. Assocn. Corrosion Engrs.
21. OKINAKA, Y., NAKAHARA, S.: J. Electrochem. Soc. **123,** 1284 (1976).
22. PRUSAKOV, V. E., SHIKAN, R. A., BORSHCHAGOVSKII, B. W., GOLDANSKII, V. J.: Sov. Radiochem. **16,** 66 (1974).
23. OK, H. N., MULLEN, J. G.: Phys. Rev. 168. 550 (1968).
24. TRIFTHAUSER, W., CRAIG, P. P.: Phys. Rev. Lett. **16,** 1161 (1966).
25. SCHROEER, D., TRIFTHAUSER W.: Phys. Rev. Lett. **20,** 1242 (1968).
26. OK, H. N., MULLEN, J. G.: Phys. Rev. Lett. **21,** 823 (1968).
27. HELEUS, W. R., MULLEN, J. G.: Phys. Rev. **B4,** 750 (1971).
28. DUTTA, P. K., CLARKE, M.: Trans. Inst. Metal Finishing **46,** 20 (1968).
29. CLARKE, M., DUTTA, P. K.: J. Phys. D: Appl. Phys. **4,** 1652 (1971).
30. BENNETT, J. E., TOMPKINS, H. G.: J. Electrochem. Soc. **123,** 999 (1976).
31. CUTHBERTSON, J. W., PARKINSON, N., ROOKSBY, H. P.: J. Electrochem. Soc. **100,** 107 (1953).
32. SMART, R. F., ROBINS, D. A.: Trans. Inst. Metal Finishing **37,** 108 (1960).
33. LEIDHEISER, H. Jy., CZAKÓ-NAGY, I., VARSÁNYI, M. L., VÉRTES, A.: J. Electrochem. Soc. in press.
34. EDWARDS, B. C., EYRE, B. L., CRANSHAW, T. E.: Nature **269,** 47 (1977).
35. NIKOLAEV, V. J., SHCHERBINA, YU. J., KARCHEVSKII, A. J.: Zhur. eksp. teor. Fiz: **44,** 775 (1963), Soviet Physics JETP **17,** 524 (1963).
36. NIKOLAEV, V. J., SHCHERBINA, YU. J., YAKIMOV S. S.: Zhur. eksp. teor. Fiz. **45,** 1277 (1963), Soviet Physics — JETP **18,** 878 (1964)
37. BRYUKHANOV, V. A., DELYAGIN, N. N., SHPINEL, V. S.: Zhur. eksp. teor. Fiz. **47,** 80 (1964), Soviet Physics — JETP **20,** 55 (1965).
38. THWAITES, C. J.: Trans. Inst. Metal Finishing **36,** 203 (1959).
39. CHEKIN, V. V., NAUMOV, V. G.: Zhur. eksp. teor. Fiz. **50,** 534 (1966), Soviet Physics — JETP **23,** 355 (1966).
40. LASER, L.: Aluminium (Duesseldorf) **48,** 169 (1972).
41. SANDERA, L.: Aluminium (Düsseldorf) **49,** 533 (1973).
42. SAUTTER, W., IBE, G., MEIER, J.: Aluminium (Düsseldorf) **50,** 143 (1974).
43. SHEASBY, P. G., COOKE, W. E.: Trans. Inst. Met. Finish. **52,** 103 (1974).
44. COHEN, R. L., RAUB, CH. J., MURAMAKI, T.: J. Electrochem. Soc. **125,** 34 (1978).
45. TSINMAN, A. TS., KATREVICH, A. N.: Zashchita Metallov **5,** 517 (1969).
46. TSINMAN, A. TS., PISCHIK, L. M., BRUSENTSOVA, V. M., ZANARENKOVA L. E.: Zashchita Metallov **7,** 700 (1971) **8,** 567 (1972).
47. KOLOTYRKIN, YA. M., KOSSII, G. G.: Zashchita Metallov I. 272 (1965).
48. KISS, L., DO NGOC LIEN, VARSÁNYI, M. L.: Coll. Czechosl. Chem. Com., **36,** 914 (1971).
49. SIMMONS, G. W., KELLERMAN, E., LEIDHEISER, H. JR.: J. Electrochem. Soc. **123,** 1276 (1976).
50. SIMMONS, G. W., VÉRTES, A., VARSÁNYI, M. L., LEIDHEISER, H. JR.: Electrochem. Soc. J. Electrochem. Soc. **126,** 187 (1979).
51. KÜNDING, W., KOBEL, M., APPEL, H., CONSTABARIS, G., LINDQUIST, R. H.: J. Phys. Chem. Solids **30,** 819 (1969).
52. KERR, R.: J. Soc. Chem. Ind. **57,** 405 (1938).
53. BIANCHI: Chim. Ind. **29,** 295 (1947).
54. EL WAKKAD, S. E. S., SHAMS EL DIN, A. M., EL SAYD, J. A.: J. Chem. Soc. 3103 (1954).
55. KATOH, M.: Bull. Chem. Soc. Japan **35,** 1711 (1962).
56. SHAH, S. N., DAVIES, D. E.: Electrochim. Acta **8,** 663 (1963).
57. SHAMS, A. M., EL DIN, ABD. EL WAKAB, F. M.: Electrochim, Acta. **9,** 883 (1963).
58. HAMPSON, N. A., SPENCER, N. E. BR.: Corrosion J. **3,** 1 (1968).
59. DAVIES, D. E., SHAH, S. N.: Electrochim. Acta **8,** 703 (1963).
60. PUGH, M., WARNER, L. M., GABE, D. R.: Corrosion Science **7,** 807 (1967).
61. VÉRTES, A., LEIDHEISER, H. JR., VARSÁNYI, M. L., SIMMONS, G. W., KISS L.: J. Electrochem. Soc. **125,** 1946 (1978).
62. Amersham Searle Corporation, Radiotion Source Catalogue **18,** (1974/75).
63. Pourbaix, M.: „Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" Pergamon Press, pp. 478—9.
64. COHEN, R. L., RAUB, C. J., MURAMAKI, T.: J. Electrochem. Soc. **125,** 34 (1978).
65. SUZDALEV, I. P., GEN, M. YA., GOLDANSKII, V. I., MAKAROV, E. F.: Soviet Physics JETP **24,** 78 (1967).

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 289—327

SZÉNHIDROGÉNEK TERMIKUS BOMLÁSÁNAK KINETIKAI LEÍRÁSA

ILLÉS VENDEL
a kémiai tudományok kandidátusa
(Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém)

Érkezett, 1979. január 2-án

1. Bevezetés

Szénhidrogének hőbomlásának tanulmányozása több mint 50 éve az érdeklődés középpontjában áll. Miután a legtöbb szerves vegyület bomlását a kutatók kinetikusan elsőrendűnek találták, azt a következtetést vonták le, hogy ezek egyszerű unimolekulás reakciók. Nagyban segítette elő a bomlási reakciók mechanizmusának és kinetikájának helyes értelmezését RICE és HERZFELD [1, 2] munkássága, akik a 30-as évek elején kimutatták, hogy a szabadgyökös láncmechanizmus is vezethet elsőrendű bruttó kinetikához. Az általuk kifejtett, majd 1943-ban KOSSIAKOFF és RICE [3] által a gyökizomerizációval kibővített szabadgyökös láncelmélet alapvető hipotéziseit a modern kísérleti eszközökkel végzett kutatások igazolták [pl. 4—10]. (A tárgykörben megjelent publikációk száma ma már ezernél többre tehető.)

Az utóbbi két évtizedben a kutatások jelentős része szénhidrogének primer bomlási reakcióinak a Kossiakoff—Rice-féle mechanizmus alapján történő vizsgálatra, valamint a primer bomlás során fellépő inhibíciós jelenségek vizsgálatára és értelmezésére irányult [pl. 11—16]. Az ipari reaktorok működése szempontjából fontos hőmérséklet- és reakcióidő-tartományban (áramlásos reaktorban) mért, gyakorlatilag a teljes konverziótartományra kiterjedő kísérleti adatokat csak az utóbbi években publikáltak [pl. 17—28]. Ugyancsak hiányos a primer reakciótermékek mennyiségi eloszlásában a hőmérséklet és bomlás mértékének növekedésével bekövetkező változások vizsgálata és értelmezése is. A legutóbbi évek kutatásainak fő célkitűzését éppen ezen változásokat befolyásoló szekunder reakciók felderítése képezi [pl. 25—35].

Szénhidrogének bomlásmechanizmusának vizsgálatával párhuzamosan, ill. azzal együtt kiterjedt munka folyt és jelenleg is folyik a bomláskinetika, ill. a bomlási folyamat leírására alkalmas kinetikai-matematikai modellek kidolgozására. Ezt a törekvést a szénhidrogén pirolízis rendkívüli nagy ipari jelentősége indokolja. (Jelenleg évente kb. 36 millió t etilént állítanak elő [36].)

Az 1960-as években elsősorban a sztöchiometriai bruttó reakcióegyenleteken (hipotetikus molekuláris reakciókon) alapuló félempirikus modellek alkalmazására került sor. Ezek közül legismertebb MYERS és WATSON [37], ANDREWS és POLLOCK [38], SNOW és SHUTT [39], SHAH [40], és FEJGIN és

társai [41] munkái, de ugyanezen elv alapján dolgoztak ki modelleket a legutóbbi években FROMENT és társai [42, 43], továbbá ALBRIGHT és társai [44] is.

Az utóbbi években ismét behatóan kezdtek foglalkozni az elemi reakciólépéseken alapuló elméleti modellekkel, kiterjesztve azokat a láncvivő gyökök és a termékolefinek legfontosabb szekunder reakcióira is. E téren elsősorban ALLARA és EDELSON [45], SERES és társai [33], ZALOTAI és társai [30], FEJGIN és társai [46], BENEDEK és VÁCI, továbbá ILLÉS és SZALAI [47] munkáira utalunk. Az eddigi tapasztalatok szerint az elméleti modellekkel csak könnyű szénhodrogének pirolízisére érhető el közelítően kvantitatív leírás.

A kutatások ipari érdekeltsége miatt egyre több kutatóhelyen kerül sor pirolízis vizsgálatok lefolytatására az ipari pirolizáló csőkemencék működése szempontjából fontos magas (600—850 °C közötti) hőmérsékleten. Ezeket a vizsgálatokat a bomlássebesség nagy értéke miatt (reakcióidő 1—2 tized sec-től 10—20 sec-ig terjed) csak átáramlásos reaktorban lehet elvégezni. Az itt nyert kinetikai adatok feldolgozását (bomlássebesség leírását) több tényező nehezíti.

Az egyik tényező, hogy szénhidrogének pirolízisekor jelentős molekulaszám- és térfogatnövekedés következik be, ami a tényleges reakcióidő (tartózkodási idő) meghatározásánál okoz problémát. Ezért a műszaki gyakorlatban rendszerint a betáplálás sebességével (tömeg/időegység), a térsebességgel vagy pedig a reaktortérfogat és a tényleges betáplálási térfogati sebesség hányadosaként definiált fiktív reakcióidővel, ill. az ezzel analóg reaktorhosszal számolnak [48]. FROMENT és társai [17—19] pl. propán és izobután pirolízisekor a konverziót a reaktortérfogat és a betáplálás móláramának hányadosával definiált változó függvényében írják le. Ugyanakkor Albright és társai [20, 21] a fiktív reakcióidőt használják idő-változóként áramlásos reaktorra.

A másik nehézséget az okozza, hogy a bomlási reakció sztöchiometriája — szekunder reakciók hatására — a konverzióval változik, így a molekulaszámváltozással végbemenő gázreakciókra BENTON [49], HULBURT [50], valamint HOUGEN és WATSON [51] által kidolgozott kinetikai összefüggésekkel szénhidrogének bomlássebességének leírása közvetlenül nem végezhető el.

A fenti nehézségek kiküszöbölésére PANCSENKOV és BARANOV [52] a sztöchiometriai együtthatók helyett a mólszámváltozás átlagértékével számol. HIRSCH és munkatársai [53] a mólszámváltozás hatását a reakcióelegy fajtérfogatának változásával veszik figyelembe. Feltételezik, hogy az lineárisan változik a konverzióval. Mindkét módszer csak közelítő számítást tesz lehetővé.

A reakcióelegy-expanzió konverziófüggvénye alapján módszert dolgoztunk ki a tényleges reakcióidő számítására és a sebességi egyenletben szereplő, a sztöchiometriai együtthatók hányadosát helyettesítő, konverziótól függő tényzők meghatározására. A módszer alapján a fiktív és a tényleges reakcióidő függvényében felírt, a sebességi állandók, ill. a konverziós görbék számítására alkalmas kinetikai összefüggéseket kaptunk [26, 54—56].

Jelen közleményünkben az ipari pirolízis eljárások alapanyagait reprezentáló, etántól oktánig különböző molekulasúlyú és kémiai szerkezetű szénhidrogének bomlássebességének leírására kidolgozott módszereket és összefüggéseket, a bomlás hőmérsékletfüggésére nyert kinetikai paramétereket, továbbá a kinetikai paraméterek és a bomlásmechanizmus közötti főbb összefüggéseket ismertetjük és értékeljük.

A pirolízis kísérleteket izoterm, izobár működésű laboratóriumi csőreaktorban [54, 55], 1 ata nyomáson, 600—800 . . . 830 °C hőmérséklet-tartományban végeztük. A kísérletek során hígítóanyagot (pl. vízgőzt) általában nem adagoltunk a reaktorba. A kísérletekhez felhasznált szénhidrogéngázokat saját magunk állítottuk elő, ezek tisztasága meghaladta a 99,8 mól%-ot. A cseppfolyós szénhidrogéneket kereskedelmi úton szereztük be, tisztaságuk 98—99,6 mól% között változott.

2. A termikus bomlás mechanizmusa

Szénhidrogének termikus bomlásának főbb reakciólépcsői a Rice—Herzfeld-féle [1, 2, 57] szabadgyökös láncelmélet szerint a kiindulási molekulák termikus disszociációja, hidrogénabsztrakció láncvivő gyökkel a kiindulási molekulákról, a képződött alkilgyökök bomlása és gyökök rekombinációja. A bomlás főbb reakciólépéseit az alábbi reakcióséma szemlélteti:

(1) $A \xrightarrow{k_1} R_1 + R_2'$ — Láncindítás

(2) $A + R_1 \longrightarrow R_1H + R_2$

(3) $R_2 \longrightarrow M_0 + R_1$ — Láncfolytatás

(4) $R_1 + R_2 \xrightarrow{k_4} R_1R_2$

$2R_1 \xrightarrow{k_4'} R_1R_1$ — Lánczáródás

A láncindító *termikus disszociációs reakciók* aktiválási energiáját a kiindulási molekulákban a C—C kötések felszakítási energiája határozza meg, amit jól szemléltetnek az alábbi adatok:

Reakció	E, kcal/mól [58]	E_k, kcal [59]
$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3$	87,5—89	88,24
$C_3H_8 \longrightarrow CH_3 + C_2H_5$	84,5—85	84,53
$n\text{-}C_4H_{10} \longrightarrow 2C_2H_5$	81,4—82,4	81,76
$n\text{-}C_4H_{10} \longrightarrow CH_3 + 1 - C_3H_7$	85,4—87,4	85,16
$i\text{-}C_4H_{10} \longrightarrow CH_3 + 2 - C_3H_7$	82,0—85	84,21

n-C_5H_{12}	$CH_3 + 1 - C_4H_9$	85,4	85,5
	$C_2H_5 + 1 - C_3H_7$	81,5—82,1	81,5
i-C_5H_{12}	$CH_3 + 2 - C_4H_9$	82,1—84,1	—
	$C_2H_5 + 2 - C_3H_7$	78,7—79,9	80,42

Az adatok szerint a láncindító reakciólépés aktiválási energiája a vizsgált molekula kémiai szerkezetétől és kisebb mértékben (etán, propán esetében) a molekula méretétől függ, és gyakorlatilag a kötésfelszakítási energiával egyezik meg. A láncvégi C—C kötés szakadásának valószínűsége kisebb (a képződött metilgyök nem rendelkezik rezonancia energiával), ugyanakkor a szénatom rendűségének növekedése gyengíti a szomszédos C-C kötést.

A (2) *hidrogénabsztrakciós reakciók* aktiválási energiája 7—12 kcal/mól között változik, ezen belül kismértékben függ a szénhidrogén molekula kémiai szerkezetétől és a H-leszakítást végző gyök méretétől. Így pl. a primer és a szekunder helyzetű H-atomok leszakításának aktiválási energiakülönbsége propán esetében 1,4—1,5 kcal/mól, míg a nagyobb molekulatömegű szénhidrogéneknél 2—2,1 kcal/mól. A primer és tercier helyzetű H-atomok leszakításának aktiválási energiakülönbsége kb. 4 kcal/mól. A H-leszakítást végző gyök tömegének egy CH_2 csoporttal való növekedése az aktiválási energiát kb. 1 kcal/mól értékkel növeli [58]. Ezt szemléltetik az alábbi adatok [45]:

		log A	E, kcal/mól
n-C_5H_{12} +	$H \rightarrow H_2 + 2 - C_3H_{11}$	11,3	8,4
	$CH_3 \rightarrow CH_4 + 2 - C_5H_{11}$	8,9	9,5
	$C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + 2 - C_5H_{11}$	8,0	10,4

Az *alkilgyökök (3) bomlási reakcióinak* aktiválási energiaszükséglete 26—41 kcal/mól között változik a képződött olefin mellett visszamaradó gyök tömegétől függően. Így pl. ha az alkilgyök bomlásakor H-atom hasad le, az aktiválási energia 37—41, metilgyök lehasadásakor 31—33, etilgyök lehasadásakor 28—29,5, propil- és nagyobb gyökök lehasadásakor pedig 26—28,7 kcal/mól [58]. A megadott tartományon belül az aktiválási energia értékét a felszakadó kötéshez kapcsolódó szénatomok rendűsége befolyásolja (csökkenti). Erre példa [45]:

	log A	E, cal/mól
1-$C_6H_{13} \rightarrow 1 - C_4H_9 + C_2H_4$	13,6	28,7
3-Metil-1-pentil $\rightarrow 2 - C_4H_9 + C_2H_4$	12,2	26,6

A (4) *gyökrekombinációs* reakciók aktiválási energiát gyakorlatilag nem igényelnek. A logA értéke 8,6—10,4 között változik a rekombinációban részt vevő gyökök méretétől függően. A rekombinációs reakciók sebességét és típusát

tehát döntő módon a gyökök viszonylagos koncentrációja határozza meg. Szénhidrogének 600 °C felett történő pirolízisekor az alkilgyökök közül a metil- és az etilgyökök koncentrációja a legnagyobb, ennek megfelelően a rekombinációban általában ezek reakcióit kell figyelembe venni.

Az ismertetett adatokból látható, hogy a kiindulási molekula szerkezetétől függő lényeges különbség csak a láncindító és a gyökbomlási reakciólépések kinetikai paramétereiben mutatkozik. Ennek alapján várható, hogy a bomlási reakció bruttókinetikai paramétereit is ezen reakciólépések kinetikai paraméterei befolyásolják legnagyobb mértékben.

A primer reakciók csoportjába tartoznak az *alkilgyökök izomerizációs* reakciói is, amelyek 6 vagy annál nagyobb szénatomszámú gyökök esetében a termékeloszlást lényegesen befolyásolják [3], a bruttó kinetikára azonban nincsenek hatással, mivel az ismertetett elemi reakciók sebességét nem módosítják.

2.1. *A bomlásmechanizmuson alapuló kinetikai összefüggés*

Az előzőekben ismertetett reakciósémára a stacionárius gyökkoncentráció kialakulását feltételező kezelésmódot (BODENSTEIN elvét) alkalmazva és feltételezve, hogy a reakció két különböző méretű gyök egyesülésével valósul meg, az R_1 és R_2 gyökök koncentrációjára kapjuk [57]:

$$\frac{d[R_1]}{d\tau} = k_1[A] - k_2[R_1][A] + k_3[R_2] - k_4[R_1][R_2] = 0$$

$$\frac{d[R_2]}{d\tau} = k_2[R_1][A] - k_3[R_2] - k_4[R_1][R_2] = 0.$$

Ezekből (mivel $k_2 \gg k_1$):

$$[R_1] = \frac{k_1}{4k_2} + \sqrt{\left(\frac{k_1}{4k_2}\right)^2 + \frac{k_1 k_3}{2k_2 k_4}} \approx \sqrt{\frac{k_1 k_3}{2k_2 k_4}}.$$

A kiindulási szénhidrogén fogyásának bruttó sebességére (a primer bomlásra) tehát közelítően az alábbi elsőrendű bruttókinetikai összefüggés írható fel:

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k_1[A] + k_2[R_1][A] = \left(k_1 + \frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4}\right)^{1/2}[A] \approx \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4}\right)^{1/2}[A]. \quad (1)$$

Ha az előbbi sémában a rekombinációt két R_1 gyök egyesülésével vesszük fel, akkor a stacionárius kezelési mód $^3/_2$ rendű bruttókinetikai összefüggéshez vezet:

$$[R_1] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4'}[A]}$$

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k_1[A] + k_2[R_1][A] =$$

$$= \left[1 + k_2\left(\frac{[A]}{k_1 k_4'}\right)^{1/2}\right] k_1[A] \approx k_2\left(\frac{k_1}{k_4'}\right)^{1/2}[A]^{3/2}. \quad (2)$$

Szénhidrogének általános bomlásmechanizmusa alapján végzett levezetésekből látható, hogy szénhidrogének termikus bomlása bruttó sebességi egyenletének kinetikai rendjét elsősorban a rekombinációs reakciók, helyesebben a rekombinációban részt vevő gyökök típusa és koncentrációja szabja meg. Mivel a rekombinációs reakciók súlya a kísérleti körülményekkel folytonosan változik (pl. a propán pirolízisekor az alacsony hőmérsékleteken és kis nyomásoknál domináló metil-metil rekombinációtól a nagyobb konverziók felé haladva a metil-2-propil rekombinációig [29]), ezért szénhidrogének bomlásakor nem beszélhetünk egységes reakciórendről. Hasonló eredményre vezetett normálparaffin-szénhidrogének általános bomlásmechanizmusa alapján, stacionárius gyökkoncentráció kialakulását feltételező kezelésmóddal, a bruttó bomlás leírására nyert kinetikai összefüggések értékelése is [47].

A fentiek alátámasztják az

$$r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^n \quad (3)$$

alakú, n-ed rendű bruttó kinetikát feltételező sebességi egyenlet alkalmazásának jogosságát szénhidrogének bomlássebességének leírására.

3. A termikus bomlás bruttókinetikai leírása

3.1. *A reakcióelegy összetételének meghatározása az expanzió figyelembevételével*

Szénhidrogének (1)—(4) reakciólépéssel jellemzett általános bomlásmechanizmusa szerint végbemenő termikus bomlására az alábbi bruttó reakcióegyenlet írható fel:

$$A + S \rightarrow \nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + \nu_3 B_3 + \ldots + \nu_i B_i + \ldots + \nu_k, B_k, + S \quad (4)$$

ahol: A — a kiindulási szénhidrogén,
S — az inert anyag,
B_i — a reakciótermékek mólnyi mennyiségének szimbóluma,
ν_i — egy mól szénhidrogén teljes elbomlása során képződő i-edik termék mennyisége (sztöchiometriai együtthatója),
i — 1, 2, . . . , k′ a reakciótermékeket jelölő indexszám.

Az inert anyag (pl. vízgőz) a reakcióban nem vesz részt, a reaktorban kialakuló összetételi viszonyokat azonban befolyásolja, amit a sebességi egyenletben figyelembe kell venni. A sebességi egyenlet felírásához mindenekelőtt a reakcióelegy összetételét kell meghatározni.

Az időegység alatt a reaktorba táplált elegy móljainak száma és térfogata:

$$n^0 = n_A^0 + S = n_A^0 \, (1 + s) \tag{5}$$

$$V^0 = n_A^0 \frac{ZRT}{P} (1 + s) \tag{6}$$

ahol: n^0 — mól s^{-1} a reaktorba lépő elegy (szénhidrogén + inert) mólárama,
n_A^0 — mól s^{-1} az A kiindulási szénhidrogén mólárama,
S — mól s^{-1} az inert anyag mólárama,
s = S/n_A^0 az inert anyag relatív mennyisége,
Z — az elegy átlagos kompresszibilitási tényezője,
V^0 — dm^3 s^{-1} a reaktorba táplált elegy térfogati sebessége a reaktor T hőmérsékletén és P nyomásán.

Az időegység alatt, az A kiindulási szénhidrogén x konverziója esetén a reaktorból kilépő elegy móljainak száma és térfogata:

$$n = n_A + \sum_i m_i + S = n_A^0 \left[(1 - x) + \sum_i \nu_i x + s\right] \tag{7}$$

$$V = n_A^0 \frac{ZRT}{P} \left[1 + s + \left(\sum_i \nu_i - 1\right) x\right] = V^0 + n_A^0 \frac{ZRT}{P} \left[\sum_i \nu_i - 1\right] x \tag{8}$$

ahol: n — mól s^{-1} a reaktorból távozó elegy mólárama,
n_A — mól s^{-1} az A kiindulási szénhidrogén mólárama a reaktorból távozó elegyben,
m_i — mól s^{-1} az i-edik reakciótermék mólárama a reaktorból távozó elegyben,
$x = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0}$ — az A kiindulási szénhidrogén konverziója,
V — dm^3 s^{-1} a reaktorból távozó elegy térfogatárama a reaktor T hőmérsékletén és P nyomásán,
Z — a reaktorból távozó elegy átlagos kompresszibilitási tényezője.

Molekulaszám-változással járó gázreakcióknál a reagáló elegy térfogata a reakció előrehaladtával változik. E változást a reaktorból kilépő és a reaktorba táplált elegy móláramának, ill. izoterm, izobár reaktor esetében térfogatáramának hányadosával fejezzük ki. E hányadost expanziónak nevez-

zük és E_R-rel jelöljük. Az expanzió változását a kiindulási szénhidrogén konverziójának függvényében, feltételezve, hogy a kompresszibilitási tényező minden komponensre eggyel egyenlő, a (9) összefüggés írja le [54—56, 60]:

$$E_R = \frac{n}{n^0} = \frac{V}{V^0} = \frac{n_A^0 \frac{RT}{P}(1+s) + n_A^\circ \frac{RT}{P}[\sum_i \nu_i - 1]x}{n_A^0 \frac{RT}{P}(1+s)} = 1 + (E_v - 1)x \quad (9)$$

ahol: E_v — az expanzió értéke egy mól kiindulási szénhidrogén teljes elbomlása esetén, amely az alábbi összefüggéssel fejezhető ki:

$$E_v = 1 + \frac{\sum_i \nu_i - 1}{1+s}. \quad (10)$$

A (9) összefüggés szerint az expanzió lineárisan változik a konverzióval, ha E_v állandó. Ez a feltétel csak egyszerű reakcióknál teljesül, ahol E_v értéke a sztöchiometriai együtthatók és az inert anyag mennyiségének ismeretében számítható és így az expanzió, mint a konverzió explicit függvénye megadható.

Az 1. és a 2. ábrán példaképpen a propán, a n-bután, a 2-metil-pentán és a ciklohexán expanziós görbéit mutatjuk be. Egyedi szénhidrogének pirolízisekor inert hígító anyagot általában nem adagoltunk a reaktorba, ezért az ordinátákon az ún. szénhidrogén-expanzió értékét tüntettük fel. A szénhidrogén-expanzióra, amelyet E(x)-szel jelölünk, a (9) egyenlet érvényes azzal a — (10) összefüggésből, s = 0 esetre közvetlenül adódó — megkötéssel, hogy $E_v = \Sigma \nu_i$.

A bemutatott ábrák szerint az E(x) függvények kezdeti szakasza lineáris, majd az expanziós görbék fokozatosan felfelé térnek el a görbék kezdeti szakaszához húzott érintőtől. Ez arra mutat, hogy a bomlás összetett folyamat, amelynek sztöchiometriája a konverzióval változik.

Az E(x) görbék kezdeti szakaszához húzott érintők iránytangenséből meghatároztuk E_v^0 értékét a primer bomlási reakcióra, amely jól egyezik a reakciótermékek hozamgörbéiből hasonló módon (érintő szerkesztéssel) meghatározott sztöchiometriai együtthatók összegével ($E_v^0 = \Sigma \nu_i^0$). Az adott x konverzióhoz tartozó E_v értéke az expanzió ismeretében a (9) összefüggésből, vagy grafikusan az E(x) görbék alapján határozható meg [54, 55]. Az 1. táblázatban a vizsgált szénhidrogének pirolízisekor kapott E(x) függvények adatait adtuk meg különböző konverziókhoz.

Az ábrák és a táblázatban levő adatok szerint az expanzió — adott mértékű bomlás esetén — a kiindulási szénhidrogén molekulasúlyának növekedésével nő. Az elágazó láncú szénhidrogének adott mértékű bomlásakor —

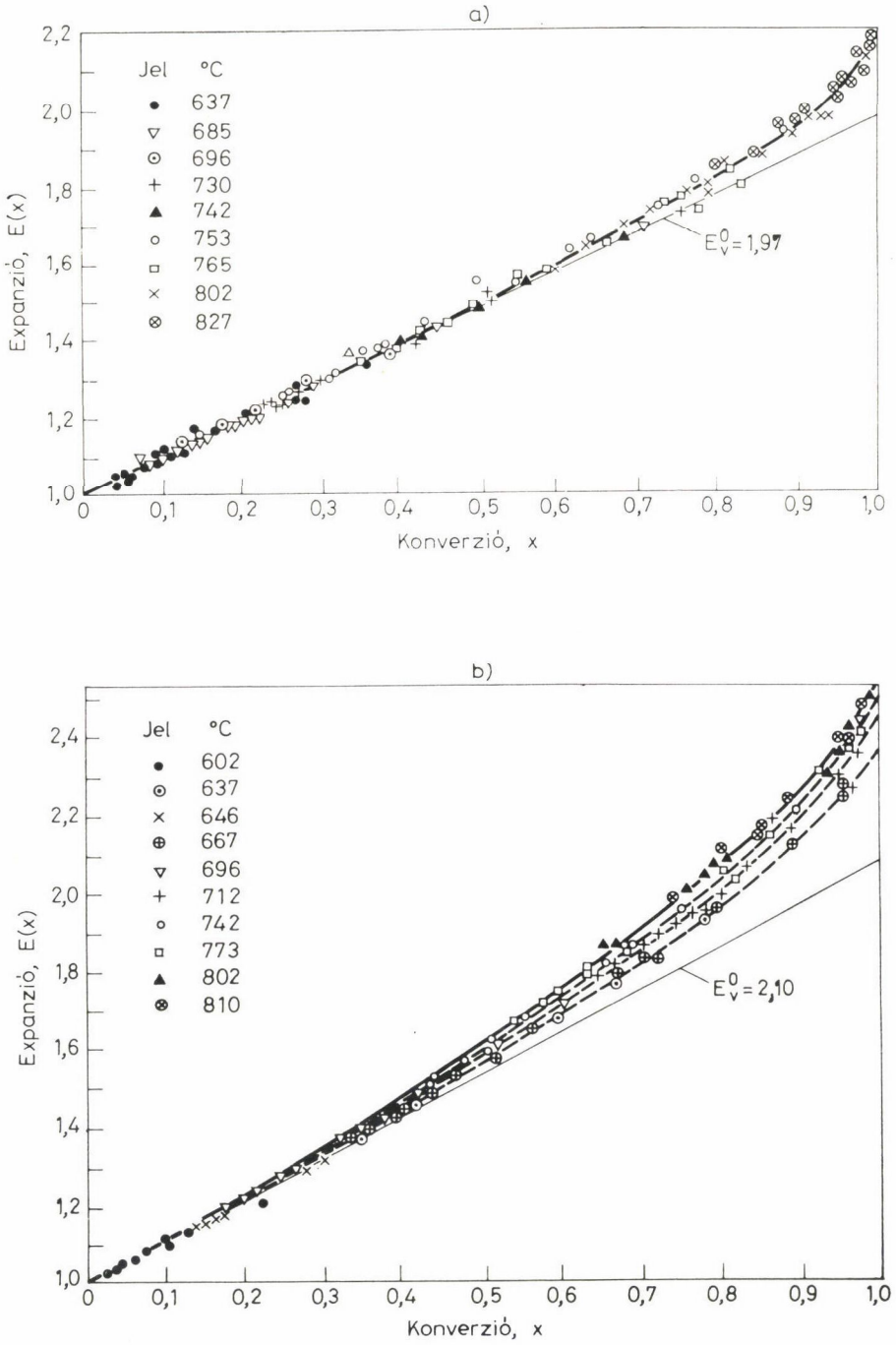
1. táblázat

A szénhidrogén-expanzió különböző konverzióknál egyedi szénhidrogének pirolízisekor

Szénhidrogén	Konverzió										
	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95	0,98
Etán	1,09	1,18	1,28	1,37	1,46	1,54	1,62	1,68	—	—	—
Propán	1,10	1,20	1,29	1,39	1,49	1,60	1,72	1,83	1,95	2,04	2,07
n-Bután	1,11	1,23	1,36	1,49	1,63	1,77	1,92	2,08	2,25	2,38	2,47
i-Bután	1,10	1,21	1,32	1,43	1,54	1,66	1,81	1,97	2,18	2,33	2,44
n-Hexán	1,16	1,32	1,50	1,71	1,94	2,19	2,49	2,81	3,16	3,35	3,48
2-Metil-pentán	1,13	1,26	1,38	1,50	1,65	1,79	1,94	2,11	2,29	2,45	2,63
2,2-Dimetil-bután	1,12	1,24	1,40	1,59	1,83	2,10	2,41	2,75	3,08	3,25	3,34
Ciklohexán	1,13	1,27	1,42	1,59	1,76	1,96	2,17	2,41	2,72	2,96	3,18
n-Heptán	1,18	1,35	1,55	1,79	2,06	2,35	2,67	3,00	3,37	3,67	3,95
2,4-Dimetil-pentán	1,15	1,31	1,47	1,66	1,86	2,08	2,32	2,61	2,98	3,34	3,65
n-Oktán	1,25	1,50	1,76	2,03	2,32	2,65	3,02	3,43	3,91	4,16	4,31
2,2,4-Trimetil-pentán	1,19	1,38	1,58	1,81	2,05	2,32	2,64	2,96	3,34	3,59	3,84

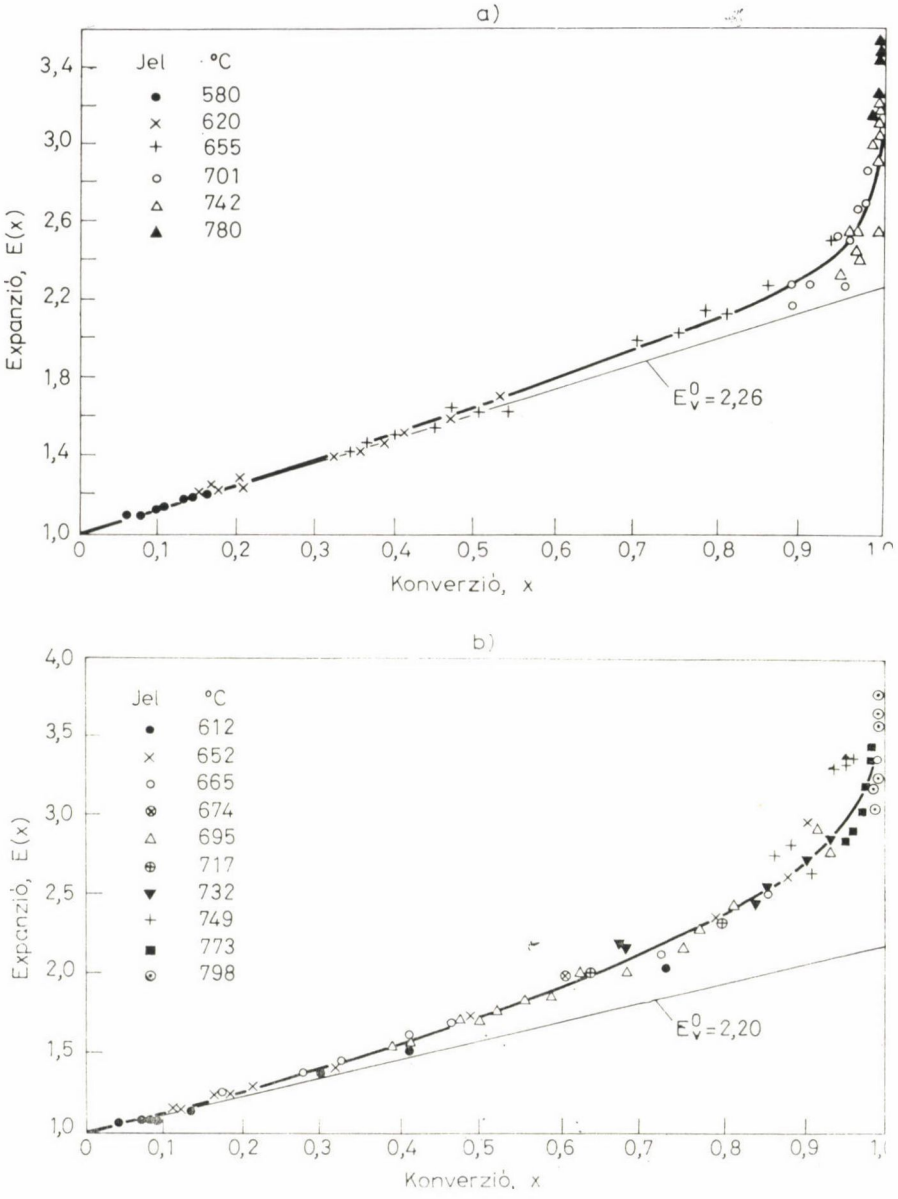
a kis és közepes konverziók tartományában — az expanzió értéke kisebb, mint az azonos szénszámú egyenesláncú szénhidrogének bomlásakor, egyhez közeli konverzióknál azonban a különbség csökken. Ez azzal magyarázható, hogy az egyenesláncú szénhidrogének pirolízisekor a primer bomlás során, a reakciótermékek között, a kismolekulasúlyú telített termékek (H_2, CH_4, C_2H_6) és a kismolekulasúlyú olefinek (legnagyobb mennyiségben etilén, majd lényegesen kisebb mennyiségben propilén és butilén) vannak túlsúlyban, az elágazóláncú szénhidrogének pirolízisekor viszont, a kismolekulasúlyú telített termékek mellett, a nagyobb molekulasúlyú olefinek (propilén, izobutilén stb.) dominálnak. Ez azt jelenti, hogy a primer bomláskor egy mól egyenesláncú szénhidrogénből több mól termék képződik, mint ugyanolyan szénszámú elágazóláncú szénhidrogénből. Így pl. az E_V^0 értéke (amely Σv_i^0-al egyenlő) n-hexánra 2,61, 2-metil-pentánra 2,26, 2,2-dimetil-butánra pedig 2,20. A fentiekből következik, hogy az elágazóláncú szénhidrogének expanziós görbéi, kisebb konverziók tartományában, az azonos szénszámú n-szénhidrogének expanziós görbéi alatt helyezkednek el. Ciklohexán primer bomlásakor a kismolekulasúlyú telített termékek mellett etilén és butadién képződik legnagyobb mennyiségben [27], ennek expanziós görbéje közbülső helyet foglal el az elágazó- és az egyenesláncú hatszénatomos szénhidrogének között.

A nagyobb konverziónál fellépő szekunder reakciók a termékeloszlást és ezen keresztül az expanzió értékét is lényegesen befolyásolják (növelik), amit az 1. és a 2. ábra jól szemléltet. A molekulaszám-növekedést okozó szekunder reakciók közül legfontosabbak a nagyobb molekulasúlyú termékolefinek és a láncvivő gyökök egyesülési, majd a képződött alkilgyökök bomlási reakciói, továbbá az olefinek saját termikus bomlása. Ezekben a reakciókban H_2, CH_4, C_2H_6 és az eredetinél kisebb molekulasúlyú olefinek (C_2H_4, C_3H_6) képződnek.



1. ábra. **Az expanzió változása a konverzió függvényében a propán (a) és a n-bután (b) pirolízisekor**

A n-bután pirolízisekor az expanzió (és a termékeloszlás) kifejezettebb hőmérsékletfüggése azzal magyarázható, hogy a reakcióláncban képződő etilgyökök bomlási és hidrogénabsztrakciós reakcióinak lényegesen eltérő aktiválási energiája (40, ill. 10 kcal/mól) következtében a hőmérséklet növe-



2. ábra. Az expanzió változása a konverzió függvényében a 2-metil-pentán (a) és a ciklohexán (b) pirolízisekor

lésével a bomlási reakció viszonylagos sebessége lényegesen megnő, ami az etilén és hidrogén mennyiségének növekedése és az etán mennyiségének egyidejű csökkenése mellett az expanzió növekedését eredményezi, mivel ez az összes molekulaszámot is növeli. A hőmérséklet hatásának kifejezettebb jelentkezéséhez a fentieken kívül az is hozzájárult, hogy a n-bután pirolízisét alacsony hőmérsékleten is (pl. 637, 646 °C-on) közel 100%-os konverzióig végeztük. Ehhez 80, ill. 40 s reakcióidőre volt szükség. Ha csak az ipari pirolizáló csőkemencék működése szempontjából fontos $0 < \tau < 1$ s reakcióidőtartományba eső mérési pontokat rajzoljuk fel, akkor a n-bután pirolízisekor is a hőmérséklettől független, ún. „egy-görbét" kapunk az expanzióra.

Az ismertetett összefüggések és az E(x), vagy az $E_v(x)$ görbék (értékek) felhasználásával meghatározható az egyes komponensek koncentrációja a reaktorba táplált és a reaktorból távozó elegyben.

Az A kiindulási szénhidrogén koncentrációja (mól dm^{-3}) a reaktorba táplált elegyben:

$$C_A^0 = \frac{n_A^0}{V^0} = \frac{P}{RT(1+s)} . \tag{11}$$

Az A kiindulási szénhidrogén koncentrációja a reaktorból távozó elegyben x konverzió esetén:

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_A^0(1-x)}{n_A^0 \frac{RT}{P}[1+s+(\Sigma\nu_i - 1)x]} = \frac{C_A^0(1-x)}{1+(E_v-1)x} . \tag{12}$$

Az i-edik reakciótermék koncentrációja a reaktorból távozó elegyben az A anyag x konverziója esetén:

$$C_{B_i} = \frac{m_i}{V} = \frac{n_A^0 \nu_i x}{n_A^0 \frac{RT}{P}[1+s+(\Sigma\nu_i - 1)x]} = \frac{C_A^0 \nu_i x}{1+(E_v-1)x} . \tag{13}$$

3.2. *A bomlási reakció sebességi egyenlete*

Az A kiindulási szénhidrogén tényleges koncentrációjának ismeretében a (4) reakcióegyenlet szerinti kémiai átalakulás (az A anyag fogyásának) bruttó sebessége az alábbi módon fejezhető ki:

$$r_A = k C_A^n = k\left[\frac{C_A^0(1-x)}{1+(E_v-1)x}\right]^n \tag{14}$$

ahol: r_A mól dm^{-3} s^{-1} a reakció sebessége, amely az időegység alatt a reaktor egységnyi térfogatában elbomló A anyag mennyiségét jelenti,

k (mól $dm^{-3})^{1-n}$ s^{-1} reakciósebességi állandó, amely a hőmérséklet függvénye,
n a bomlási reakció bruttokinetikai rendje.

Másrészt a stacionárius működésű csőreaktorban a reakció sebességét a reaktor dV_R térfogatelemében időegység alatt bekövetkező molekulaszám-változás határozza meg [61, 62]. Figyelembe véve, hogy a dV_R térfogatelemben anyagfelhalmozódás nem állhat elő, írható:

$$r_A = -\frac{dn_A}{dV_R}. \tag{15}$$

A (12) összefüggésből $n_A = (V/E_R)\ C_A^0(1 - x) = V^0C_1^0(1 - x)$, amely az időegység alatt a reaktor dV_R térfogatelemébe lépő A anyag mennyiségét jelenti mólokban. Ebből $dn_A = -V^0C_A^0 dx$, amelyet a (15) összefüggésbe helyettesítve, az áramlásos reaktorok ismert alapegyenletét kapjuk:

$$\frac{dV_R}{V^0} = d\omega = C_A^0 \frac{dx}{r_A} \tag{16}$$

ahol: $\omega = V_R/V^0$ — s reaktortérfogat és a betáplálási térfogati sebesség alapján számított fiktív reakcióidő.

Ha a reakció során térfogatváltozás (molekulaszám-változás) nem következik be, akkor a térfogati áramlási sebesség állandó és értéke megegyezik a betáplálás V^0 sebességével (izoterm, izobár reaktorban). Ebben az esetben a V_R/V^0 hányados, amelynek dimenziója idő, a részecskék átlagos tartózkodási idejét adja meg a reaktorban (dugószerű áramlást feltételezve).

Ha a reakció molekulaszám-változással jár, akkor a reakcióelegy térfogata, ill. a térfogati áramlási sebesség értéke a konverzióval változik. Ebben az esetben a V_R/V^0 hányados értéke nem azonos a részecskék átlagos tartózkodási idejével, ezért fiktív reakcióidőnek nevezik. A fiktív reakcióidő, amelyet ω-val jelölünk az $\omega = 1/v^0$ összefüggés szerint a reaktorhosszal arányos.

A fiktív reakcióidő a reaktortérfogat és a betáplálás adatainak ismeretében számítható, ezért a műszaki gyakorlatban a mérési adatokat (a konverziós görbéket) általában a fiktív reakcióidő, vagy a térsebesség függvényében ábrázolják [48]. Amint a későbbiekben látni fogjuk, a fiktív reakcióidő függvényében felírt sebességi egyenlet alapján is egzakt, a sebességi állandók, ill. a konverziós görbék számítására alkalmas összefüggéshez jutunk.

A fiktív (ω) és a tényleges (τ) reakcióidő közötti összefüggés megállapításához a lineáris sebesség fizikából ismert definiáló egyenletéből indulunk ki. Eszerint a csőreaktor adott metszetében a reakcióelegy lineáris sebességére írható:

$$u = \frac{dl}{d\tau} \tag{17}$$

ahol: 1 — a reakcióelegy által τ idő alatt megtett utat jelenti (dugószerű áramlást feltételezve).

A fenti egyenletet térfogatsebességre átírva és bevezetve a (9) egyenletből a $V = V^0 E_R$ összefüggést, a tényleges reakcióidőre az alábbi differenciális összefüggés adódik:

$$d\tau = \frac{dV_R}{V^0 E_R} = \frac{d\omega}{E_R}. \tag{18}$$

A tényleges reakcióidőt a (18) differenciálegyenlet integrálásával kapjuk:

$$\tau = \int_0^{\omega} \frac{d\omega}{E_R}. \tag{19}$$

Mivel az $E_R(\omega)$ függvény analitikusan nem ismert, az adott fiktív reakcióidőhöz tartozó tényleges reakcióidő grafikus, vagy numerikus módszerrel határozható meg a kísérletek során kapott ω és E_R adatok alapján.

A bruttó bomlássebesség (14) szerinti kifejezését az áramlásos reaktorok (16) alapegyenletébe téve, a konverzió fiktív reakcióidő függvényében való változásának leírására a következő differenciálegyenletet kapjuk [54—56]:

$$\frac{dx}{d\omega} = \frac{k}{C_A^0}\left[\frac{C_A^0(1-x)}{1+(E_v-1)x}\right]^n. \tag{20}$$

3.3. *Integrális és differenciális módszer a bruttó bomlássebesség leírására*

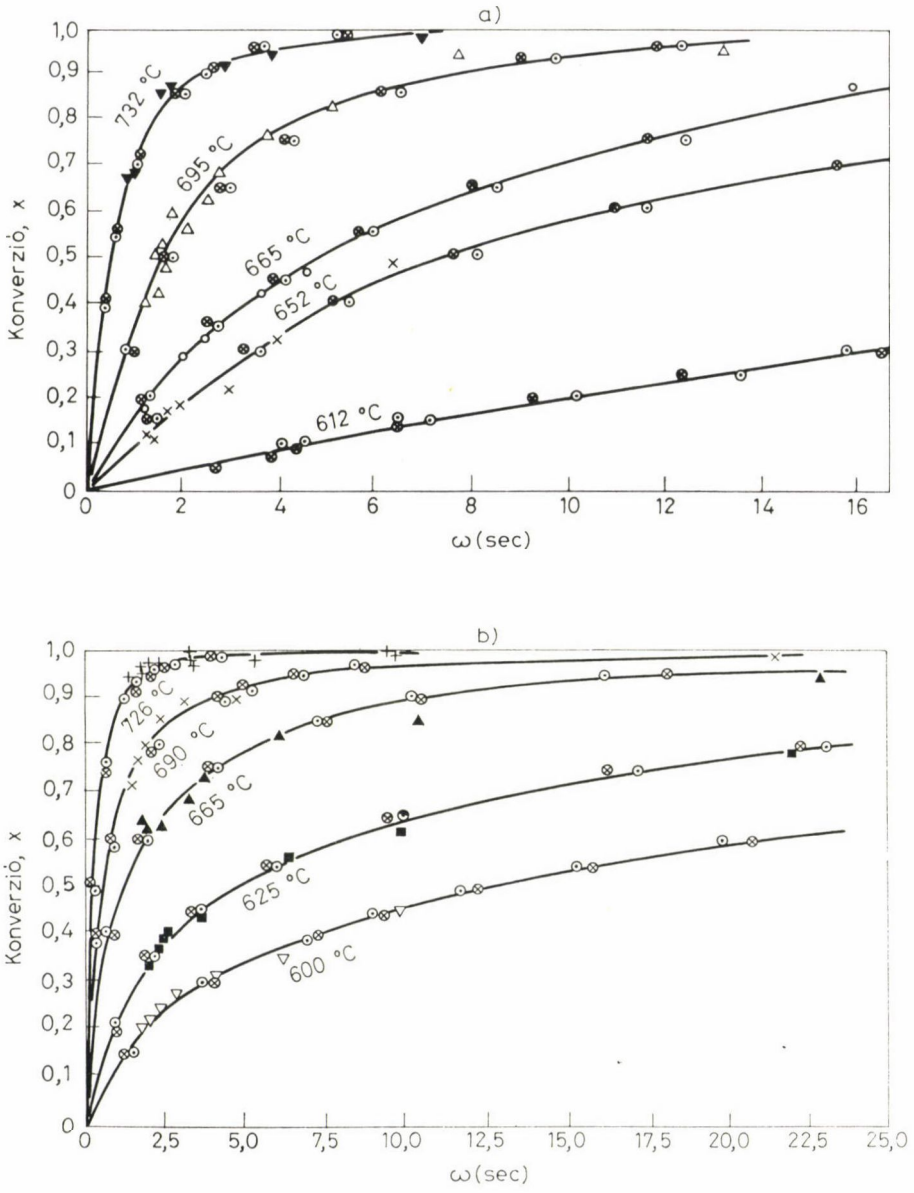
A kísérleti anyag kinetikai feldolgozását a (20) differenciálegyenletből kiindulva integrális és differenciális módszerek alkalmazásával végeztük el. E módszerek ismertetése előtt a 3. és 4. ábrán szemléltetés céljából bemutatjuk a ciklohexán és az izooktán fiktív reakcióidő függvényében, valamint a n-bután és a n-hexán tényleges reakcióidő függvényében felrajzolt konverziós görbéit. Az ábrákból látható, hogy a hőmérséklet növelésével a bomlási reakció sebessége nagymértékben nő, és ennek megfelelően az adott konverzió eléréséhez szükséges reakcióidő gyorsan csökken. A konverziós görbék az $x = 1$ értéket, mint aszimptotát közelítik meg, ezért az $x > 0{,}98$ konverzió eléréséhez, még magas hőmérsékleten is, viszonylag nagy reakcióidőre van szükség. Ilyen szigorú reakciókörülményeknél a nemkívánt szekunder reakciók szerepe már jelentőssé válik.

Integrális módszerek:

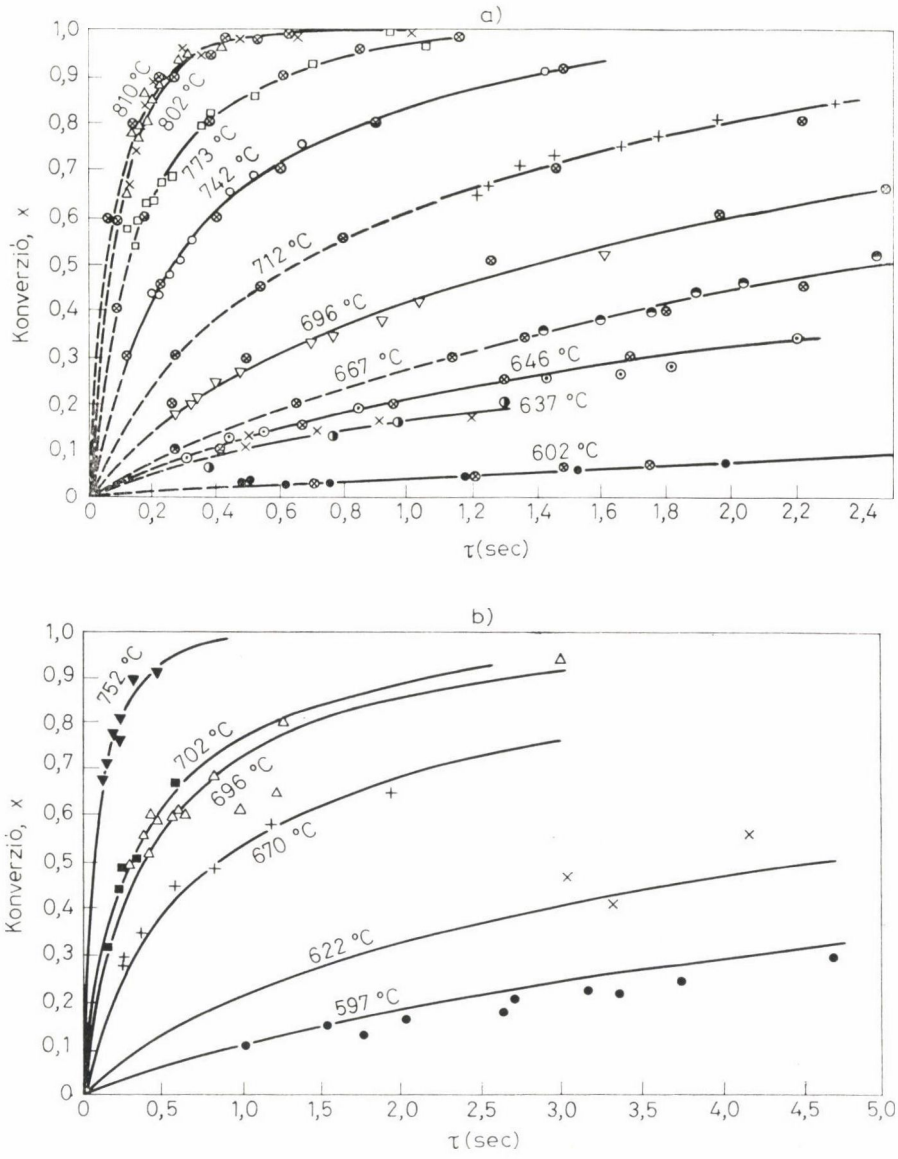
A konverziós görbék leírására két különböző integrális módszert alkalmaztunk. Az egyiknél az elsőrendű reakció integrált kinetikai egyenletében, a másiknál pedig az elsőrendű reakció sebességi egyenletében a bruttó bomlás-

sebességi állandót egy, a primer bomlásra jellemző sebességi állandót és az ún. fékezési együtthatót tartalmazó összefüggéssel helyettesítettük.

Az előbbi módszer első lépéseként azt vizsgáltuk meg, hogy a kísérleti adatok, azaz a kiindulási szénhidrogének konverziós görbéi, elsőrendű kine-



3. ábra. A konverzió változása a fiktív reakcióidő függvényében a ciklohexán (a) és az izooktán (b) pirolízisekor ⊙ (24) egyenletből számított értékek ⊗ (33) egyenletből számított értékek



4. ábra. A konverzió változása a tényleges reakcióidő függvényében a n-bután (a) és a n-hexán (b) pirolízisekor ⊗ (25) egyenletből számított értékek (a) — (25) egyenletből számított görbék (b)

tikai összefüggéssel leírhatók-e. Az irodalomban korábban elterjedt általános nézet szerint ugyanis ez jó közelítéssel megtehető [57]. Az újabb publikációkban megoszlanak a vélemények. Így pl. propán pirolízisére különböző szerzők 1-től 1,5-ig terjedő bruttókinetikai rendet állapítottak meg [17, 20]. Ugyan-

akkor a cseppfolyós szénhidrogének bomlását LEVUS és munkatársai [22—24] elsőrendű kinetikai összefüggéssel írták le.

A (20) differenciálegyenlet n = 1 esetre kiintegrált alakja a következő:

$$k = \frac{1}{\omega}\left[E_v \ln \frac{1}{1-x} - (E_v - 1)\, x\right]. \qquad (21)$$

Az integrálásnál feltételeztük, hogy E_v értéke állandó. Ha E_v értéke szűkebb konverziótartományban sem tekinthető konstansnak, akkor célszerű a (20) egyenlet integrálását az n = 1 esetre grafikusan, vagy numerikusan elvégezni.

A (18) összefüggésnek a (20) differenciálegyenletbe való helyettesítése után végezve el az integrálást, a tényleges reakcióidő függvényében, az alábbi egyenletet kapjuk:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-x}. \qquad (22)$$

A fenti egyenletek felhasználásával kiszámítottuk a bomlássebességi állandók értékét a mérési pontokra. (A (21) és a (22) összefüggésből, adott mérési pontok alapján számított k értékek gyakorlatilag megegyeznek.) Az így kapott k értékeket a konverzió függvényében ábrázoltuk. Ezeket az összefüggéseket n-butánra, n-hexánra, ciklohexánra és izooktánra az 5. és a 6. ábra szemlélteti. Az 5. és a 6/b ábra alapján a n-bután, a n-hexán és az izooktán esetében határozott csökkenés figyelhető meg — adott hőmérsékleten — k értékében a konverzió növekedésével, és a csökkenés mértéke láthatóan a hőmérséklet függvénye. Ugyanezt tapasztaltuk ciklohexán kivételével a többi vizsgált szénhidrogén pirolízisekor is. Ez a jelenség a reakciótermékek fékező hatásával magyarázható, s egyben azt mutatja, hogy elsőrendű kinetikai összefüggéssel — ciklohexán kivételével — a vizsgált szénhidrogének bomlássebessége nem írható le.

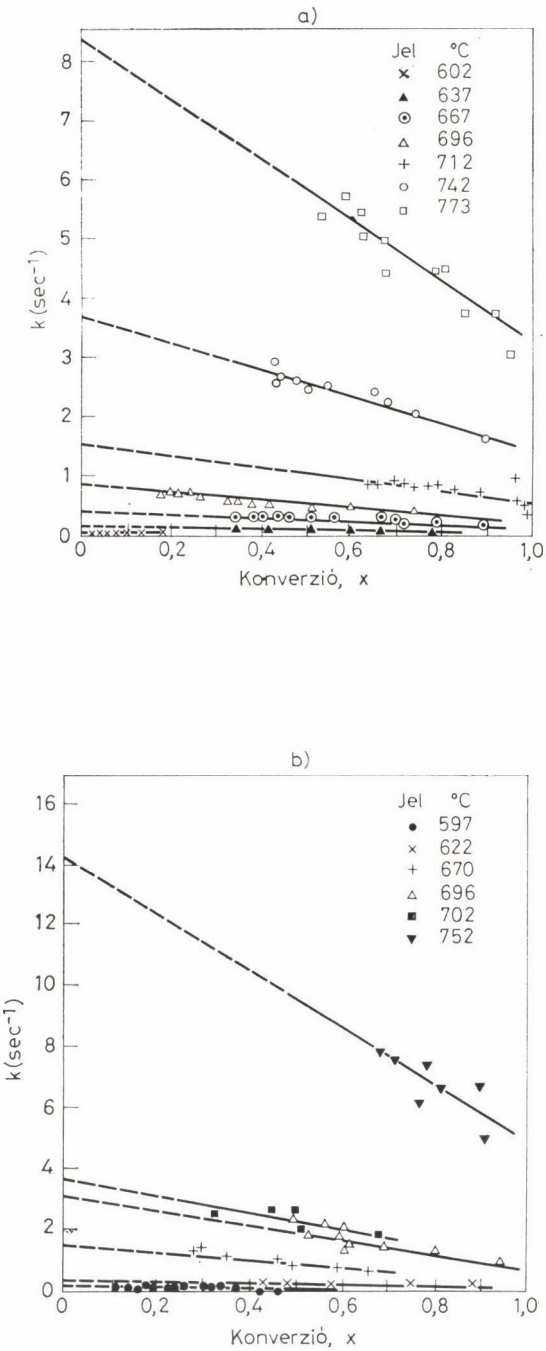
Az 5. és 6/b ábra alapján k-ra a

$$k = k^0 - \beta x \qquad (23)$$

lineáris összefüggést írtuk fel,

ahol: k^0 — s^{-1} a primer bomlási reakció sebességi állandója (nulla konverzióra extrapolált érték),
β — s^{-1} „fékezési együttható", amely a reakciótermékeknek a kiindulási szénhidrogén bomlására gyakorolt inhibíciós* hatását fejezi ki.

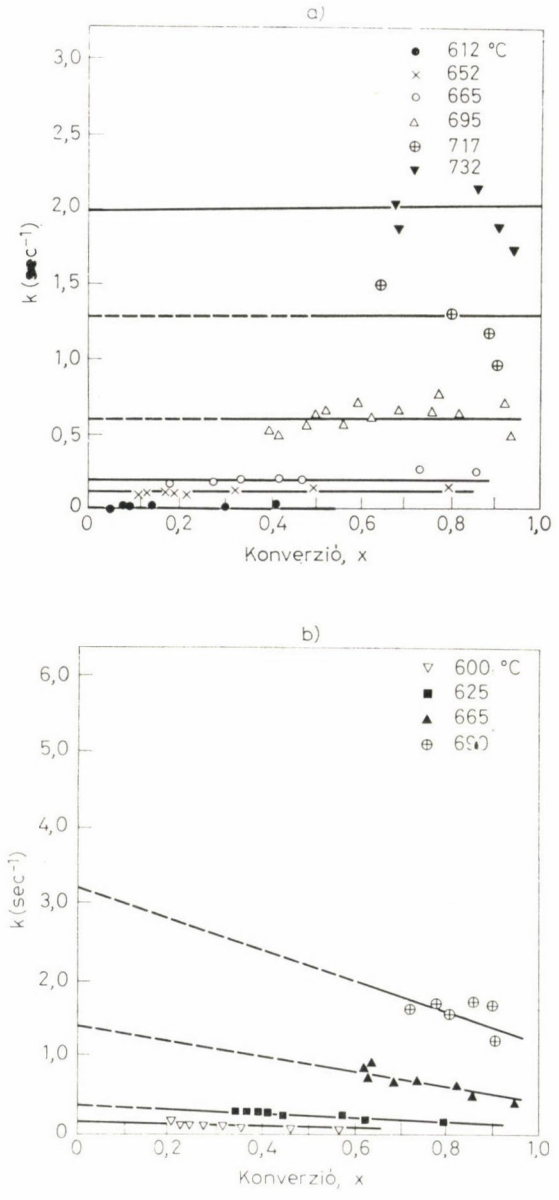
* Inhibíciót — mint később látni fogjuk — a termékolefinek és a láncvivő gyökök között lejátszódó egyesülési és hidrogénelvonási reakciók okoznak.



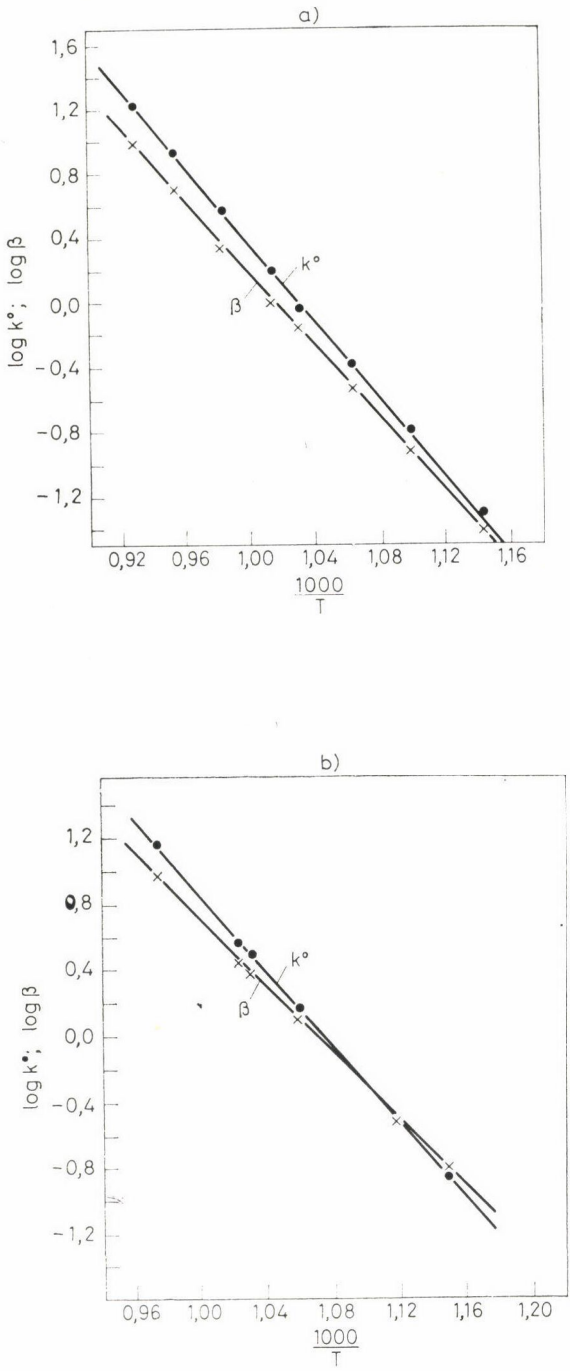
5. ábra. **A bomlássebességi „állandó" változása a konverzióval a n-bután (a) és a n-hexán (b) pirolízisekor**

A bruttó bomlássebesség csökkenését a bomlás előrehaladtával szénhidrogének pirolízisekor több szerző is tapasztalta [pl. 17, 18, 20].

Az 5. és a 6/b ábra alapján meghatároztuk k^0 és β értékét a mérések hőmérsékletére, majd ezek logaritmusát az Arrhenius összefüggésnek meg-



6. ábra. A bomlássebességi „állandó" változása a konverzióval a ciklohexán (a) és az izooktán (b) pirolízisekor



7. ábra. A bomlássebességi állandó és a fékezési együttható függése a hőmérséklettől a n-bután (a) és a n-hexán (b) pirolízisekor

2. táblázat

A (23)—(25) egyenletekben szereplő bomlássebességi állandó és a fékezési együttható hőmérséklet-függését leíró Arrhenius-típusú összefüggések konstansai

Szénhidrogén	$\log k^0 = \log A - \frac{E}{4{,}576T}$		$\log \beta = \log A' - \frac{E'}{4{,}576T}$	
	log A (s^{-1})	E (kal/mól^{-1})	log A' (s^{-1})	E' (kal/mól^{-1})
Etán	15,660	72 790	10,565	47 750
Propán	13,345	60 975	11,086	51 315
n-Bután	12,531	55 600	11,552	51 970
i-Bután	10,850	48 500	7.656	34 430
n-Hexán	12,369	52 700	10,943	46 800
2,2-Dimetil-bután	13,660	59 990	10,844	47 070
2-Metil-pentán	14,011	59 430	9.564	41 600
Ciklohexán	14,332	64 540	—	—
n-Heptán	12,276	52 550	11,193	48 850
2,4-Dimetil-pentán	14,651	62 050	13,702	58 110
n-Oktán	12,015	52 330	8,193	36 750
2,2,4-Trimetil-pentán	13,182	55 920	12,044	51 800

felelően a reciprok hőmérséklet függvényében ábrázoltuk. Példaképpen a 7. ábra ezeket az összefüggéseket szemlélteti n-butánra és n-hexánra. Az ábrák szerint mindkét állandó hőmérsékletfüggése Arrhenius típusú összefüggéssel jó közelítéssel leírható.

A 2. táblázatban k^0 és β hőmérsékletfüggését leíró Arrhenius-típusú összefüggések konstansait foglaltuk össze a vizsgált szénhidrogénekre.

A pillanatnyi és a kezdeti bomlássebességi állandók közötti $k = k^0 - \beta x$ (23) összefüggést a (21), ill. a (22) egyenletben k helyére téve, a konverziós görbék számítására a következő egyenleteket kapjuk:

$$\omega = \frac{1}{k^0 - \beta x}\left[E_v\, 2{,}303 \log \frac{1}{1-x} - (E_v - 1)\, x\right] \tag{24}$$

$$\tau = \frac{2.303}{k^0 - \beta x} \log \frac{1}{1-x}. \tag{25}$$

Megvizsgáltuk, hogy a (24), ill. a (25) egyenlettel a kísérleti adatok leírhatók-e. Ehhez előbb a k^0 és β értékét számítottuk ki a mérések hőmérsékletére a 2. táblázatban levő kinetikai konstansok felhasználásával, majd a (24), ill. a (25) egyenlet alapján különböző konverziókhoz meghatároztuk ω, ill. τ értékét. Az így számított értékeket, ill. görbéket berajzoltuk a 3. és 4. ábrába. A vizuális megítélés alapján a (24), ill. a (25) összefüggéssel a mérési adatok az egész konverziótartományban kielégítő pontossággal leírhatók.

A ciklohexán esetében — amint az a 6/a ábra alapján megállapítható — a 612, 652, 665 és 695 °C hőmérsékleteken kapott mérési adatokból a (21), ill. a (22) elsőrendű kinetikai összefüggés alapján számított k értékek az

abszcisszával párhuzamos egyeneseket határoznak meg, ami elsőrendű bruttókinetikát igazol. Az egyenesek által reprezentált átlagos k-értékek hőmérsékletfüggése Arrhenius összefüggéssel leírható. A 717 és 732 °C hőmérsékleteken a kapott adatok nagy szórása miatt az egyenesek berajzolása csak nagy bizonytalansággal végezhető el. Itt azokat a k értékeket fogadtuk el, amelyek a konverziós görbék kielégítő pontosságú leírását biztosítják és egyúttal beilleszthetők az alacsonyabb hőmérsékleteken kapott k értékek által meghatározott Arrhenius összefüggésekbe is.

A továbbiakban az integrális leírási módszernek egy újabb változatát mutatjuk be, amelynél a bomlássebesség elsőrendű bruttókinetikától való eltérését azzal korrigáljuk, hogy a (20) differenciálegyenletben (azt n = 1 esetre felírva) a bomlássebességi állandót a

$$k' = \frac{k^{0\prime}}{1 + \beta' x} \tag{26}$$

összefüggéssel helyettesíthetjük [63]:

$$\frac{dx}{d\omega} = \frac{k^{0\prime}}{1 + \beta' x} \frac{(1 - x)}{1 + (E_v - 1)x} \tag{27}$$

ahol k′ a pillanatnyi, $k^{0\prime}$ pedig a kezdeti (nulla konverzióhoz tartozó) bomlási reakció bruttó sebességi állandója, s^{-1}.

A pillanatnyi és a kezdeti sebességi állandók közötti (26) összefüggéssel analóg összefüggést alkalmaztak a propán és az izobután sebességi egyenletében Buekens és Froment [17, 18] is.

Ezen összefüggés elvi alapját az a feltételezés adja, hogy az inhibíciót (az elsőrendtől való eltérést) a láncvivő gyökök (elsősorban H-atomok) kiindulási szénhidrogén molekulákkal való H-absztrakciós és a termék olefinekre történő addíciós reakcióinak konkurrenciája idézi elő. A feltevés alapján a pillanatnyi (k′) és a kezdeti ($k^{0\prime}$) bruttó reakció sebességi állandói hányadosára közelíthetően írható:

$$\frac{k'}{k^{0\prime}} \approx \frac{k_{ab}[H][A]}{k_{ab}[H][A] + (k_{ad} + k'_{ab})[H][M_0]} \approx \frac{1}{1 + \beta' x} \tag{26'}$$

ahol β' az addíciós és absztrakciós reakciók sebességi állandóinak hányadosából származtatható.

A (27) egyenletből szeparálás és integrálás után a konverzió fiktív reakcióidő (rekatorhossz) függvényében való leírására az alábbi összefüggést kapjuk [63]:

$$\omega = \frac{1}{k^{0\prime}} \left[E_v(\beta' + 1) \ln \frac{1}{1 - x} - [E_v(\beta' + 1) - 1]x - \frac{\beta'}{2}(E_v - 1)x^2 \right]. \tag{28}$$

A $k^{0\prime}$ és β' kinetikai állandók értéke adott hőmérsékletre a konverziós görbe két összetartozó x, ω értékpárjából határozható meg.

A (27) differenciálegyenlet, figyelembe véve a (18) összefüggést, a tényleges reakcióidő függvényében a következő alakot veszi fel:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k^{0\prime}(1-x)}{1+\beta' x}, \tag{29}$$

melyet izoterm esetre integrálva kapjuk:

$$\tau = \frac{1+\beta'}{k^{0\prime}} \ln \frac{1}{1-x} - \frac{\beta'}{k^{0\prime}} x. \tag{30}$$

A (30) egyenlet az alábbi linearizált alakban is felírható:

$$\frac{\tau}{x} = \frac{1+\beta'}{k^{0\prime}} \frac{\ln \frac{1}{1-x}}{x} - \frac{\beta'}{k^{0\prime}}. \tag{31}$$

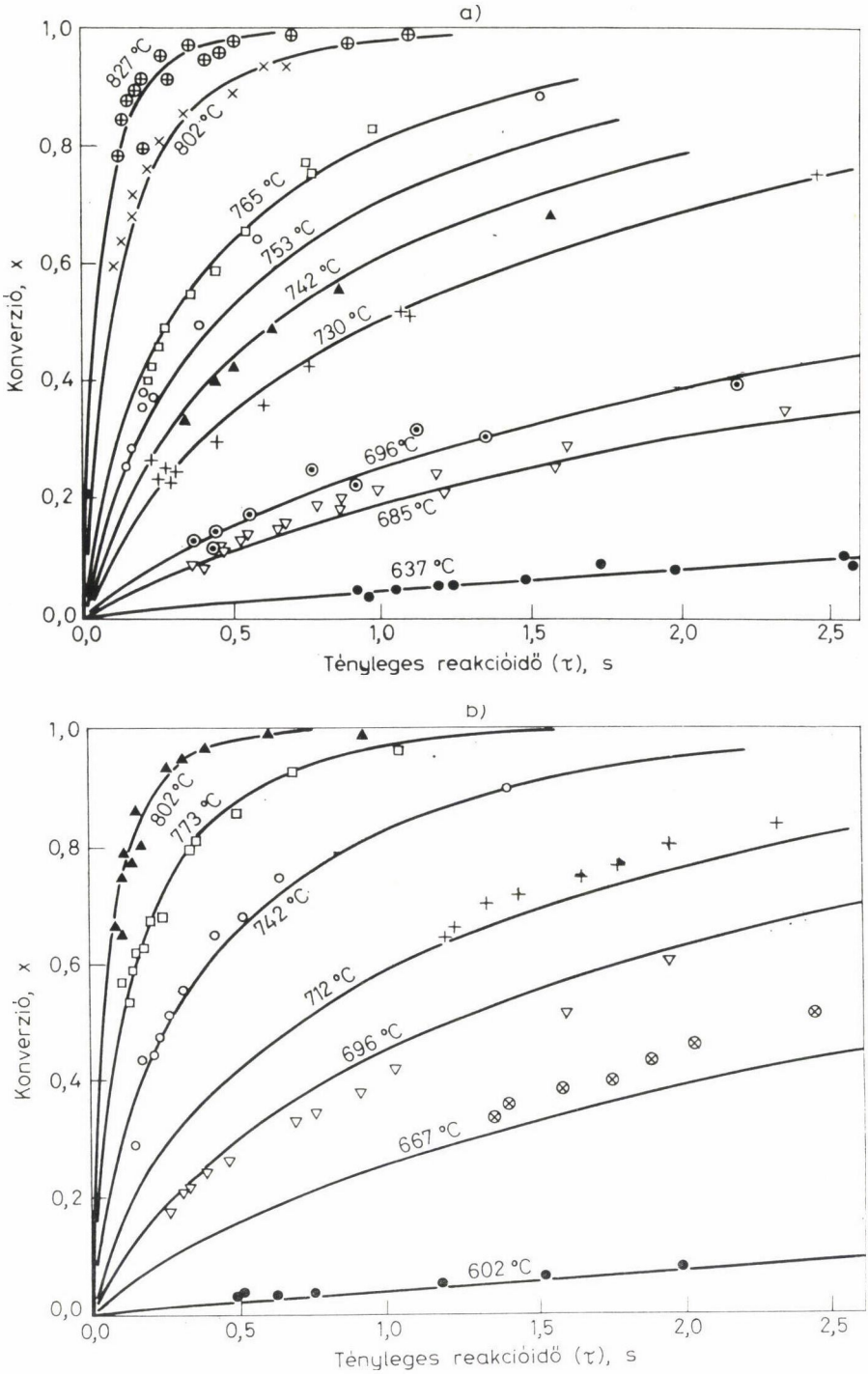
A $k^{0\prime}$ és β' kinetikai konstansok értéke — adott hőmérsékletre — a (3) egyenlet alapján az x vs. τ kísérleti görbék pontjaiból, a (31) egyenletből pedig a legkisebb négyzetek módszerével határozható meg.

Itt jegyezzük meg, hogy a (25) és a (30) kinetikai összefüggések a tényleges reakcióidőt tartalmazzák, így azok alkalmazhatók sztatikus reaktorban mért adatok feldolgozására is, a sztatikus és áramlásos reaktorban nyert kinetikai állandók tehát közvetlenül összehasonlíthatók. A (25) és a (28) kinetikai egyenletek csak áramlásos reaktorra alkalmazhatók, mivel a fiktív reakcióidőt (ami a reaktorhosszal arányos) tartalmazzák.

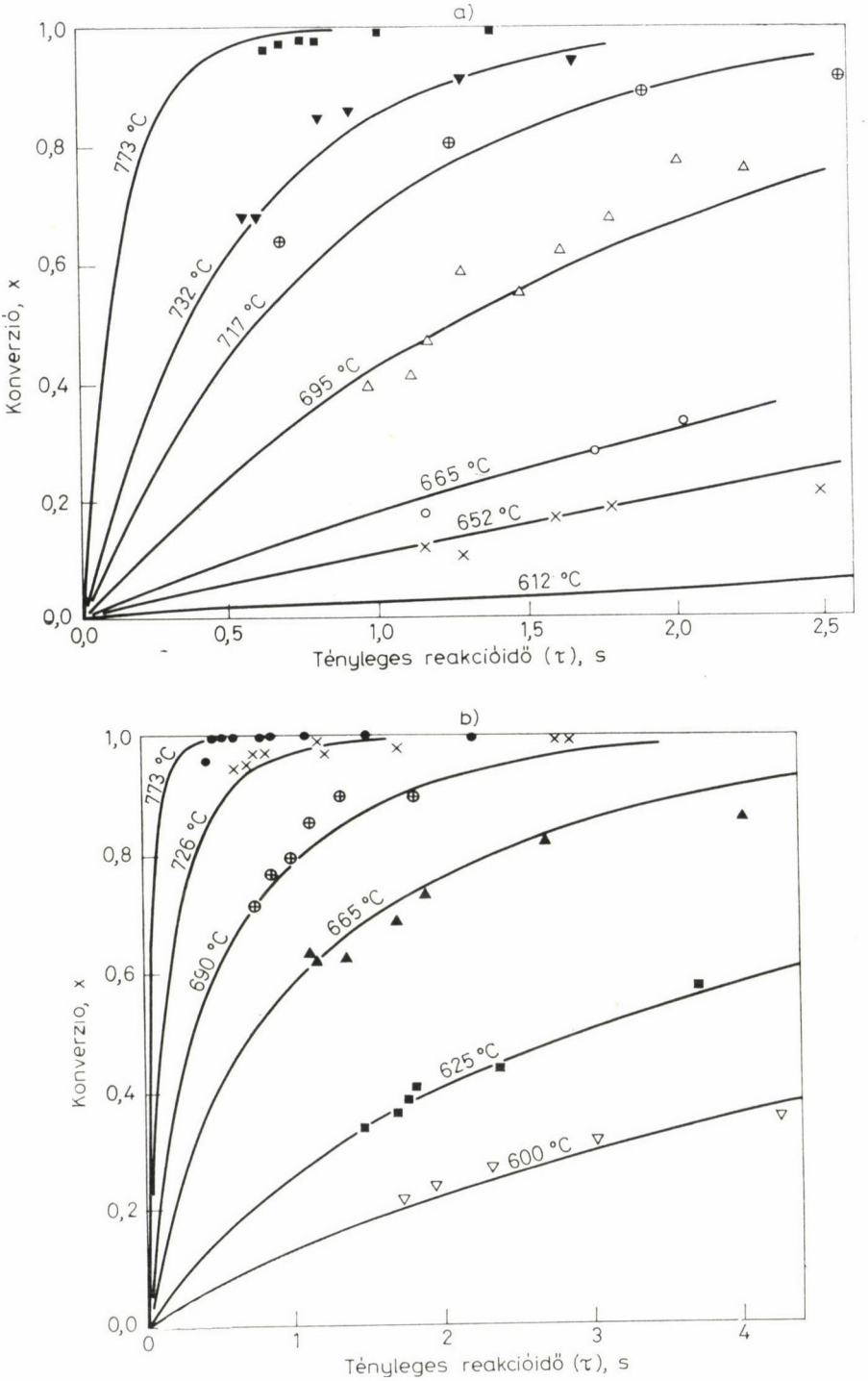
Szemléltetés céljából a 8. ábrán a propán és a n-bután, a 9. ábrán pedig a ciklohexán és az izooktán különböző hőmérsékleteken, a tényleges reakcióidő függvényében nyert konverziós adatait, ill. konverziós görbéit mutatjuk be.

A $k^{0\prime}$ és β' kinetikai konstansok meghatározását a vizsgált szénhidrogénekre a (30) összefüggés alapján, a kísérleti konverziós görbék két alkalmasan választott pontjának felhasználásával végeztük [63].

A különböző mérési hőmérsékletekre a fenti módon nyert kinetikai konstansok logaritmusát — az Arrhenius összefüggésnek megfelelően — a reakcióhőmérséklet reciprokának függvényében ábrázolva, jó közelítéssel egyeneseket kaptunk. A bruttó bomlássebességi állandó látszólagos aktiválási energiáját, ill. a fékezési együttható hőmérsékleti koefficiensét az így nyert egyenesek iránytangenséből határoztuk meg. A 10., 11. és a 12. ábrán rendre a propán, a n-bután és a ciklohexán bomlássebességi állandójának és fékezésegyüttható jának hőmérsékletfüggését mutatjuk be Arrhenius-féle ábrázolás-



8. ábra. A konverzió változása a tényleges reakcióidő függvényében a propán (a) és a n-bután (b) pirolízisekor — a (30) egyenletből számított görbék



9. ábra. **A konverzió változása a tényleges reakcióidő függvényében a ciklohexán (a) és az izooktán (b) pirolízisekor — a (30) egyenletből számított görbék**

3. táblázat

A (26)—(30) egyenletekben szereplő bomlássebességi állandó és fékezési együttható hőmérséklet-függését leíró összefüggések konstansai

Szénhidrogén	$\log k^{0\prime} = \log A - \frac{E}{4{,}456T}$		$\log \beta' = \log A' + \frac{E'}{4{,}576T}$	
	$\log A\ (s^{-1})$	$E\ (kal/mól^{-1})$	$\log A'\ (s^{-1})$	$E'\ (kal/mól^{-1})$
Etán	16,0823	74 000	—3,1399	19 700
Propán	13,7877	62 630	—2,0785	11 880
n-Bután	13,0255	57 300	—1,1948	7 990
i-Bután	11,0035	48 300	—3,6582	20 100
n-Hexán	13,1293	55 300	—0,4238	5 200
2,2-Dimetil-bután	14,5656	61 120	—1,5737	14 100
2-Metil-pentán	13,8697	58 970	—2,7523	12 300
Ciklohexán	14,2225	64 100	—	—
n-Heptán	13,2231	55 200	0,0185	3 500
2,4-Dimetil-pentán	15,1482	63 000	0,2722	3 800
n-Oktán	12,8002	55 600	—2,4750	11 500
Izooktán	13,5487	57 000	—0,0443	2 400

ban. A 3. táblázatban pedig a fenti kinetikai paraméterek hőmérsékletfüggésének leírására nyert adatokat foglaltuk össze a vizsgált szénhidrogénekre. (A 2. és a 3. táblázatban megadott, két eltérő integrális módszerrel nyert kinetikai állandók értelmezésével a következő fejezetben foglalkozunk.)

A (30) kinetikai egyenlet teljesítőképességének szemléltetésére a 8. és a 9. ábrába folytonos vonallal berajzoltuk a 3. táblázatban levő kinetikai paraméterek felhasználásával számított konverziós görbéket. A mérési pontok és a számított görbék jó egybeesése a teljes konverziótartományban a (30) egyenlet alkalmazhatóságát bizonyítja a vizsgált szénhidrogének konverziós görbéinek leírására.

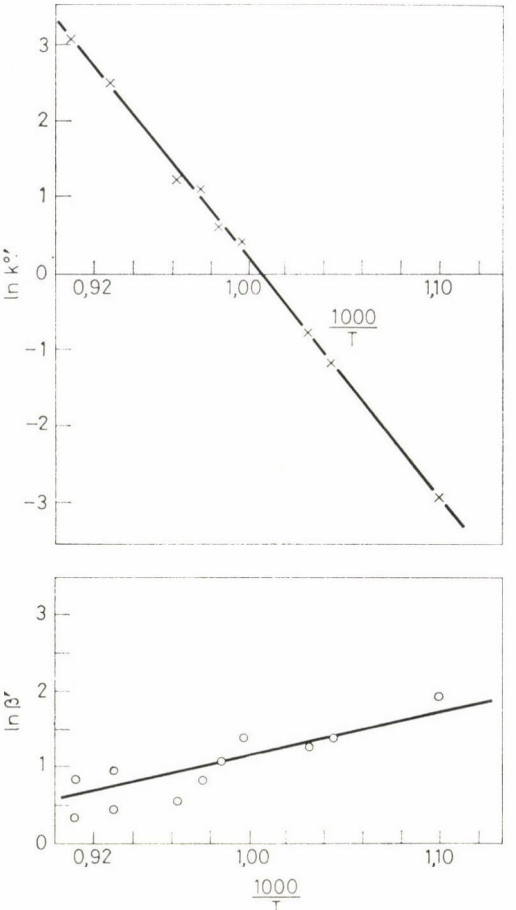
Differenciális módszer:

Az ún. differenciális feldolgozáshoz a (20) differenciálegyenletet logaritmizáltuk.

$$\log\left(\frac{dx}{d\omega}\right) = \log\left(\frac{k}{C_1^0}\right) + n\log\left[\frac{C_1^0(1-x)}{1+(E_v-1)x}\right]. \qquad (32)$$

Az így kapott linearizált egyenlet k és n konstansának meghatározásához a fiktív reakcióidő függvényében felrajzolt konverziós görbéket grafikusan differenciáltuk, majd a kapott pillanatnyi sebességek logaritmusát az aktuális koncentráció logaritmusának függvényében ábrázoltuk.

Ezt az összefüggést szemlélteti n-butánra, ciklohexánra és izooktánra a 13. ábra. Az azonos hőmérsékletekhez tartozó pontokon jó közelítéssel



10. ábra. A (30) egyenletből nyert bomlássebességi állandó és a fékezési együttható függése a hőmérséklettől propán pirolízisekor

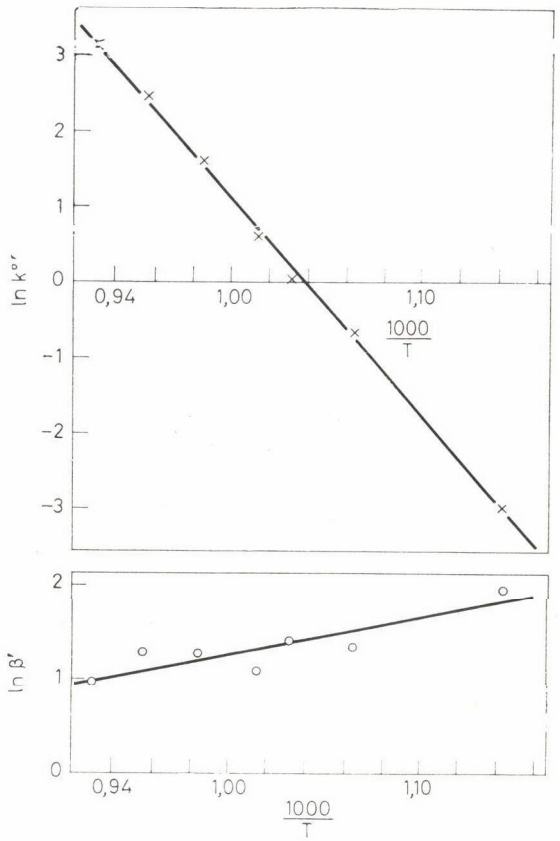
egyenesek fektethetők át, amelyekből k és n értéke meghatározható. A bruttó kinetikai rendet jelentő n értéke ciklohexánra 1,007 és 1,07 között változik, tehát gyakorlatilag 1,00, ami összhangban van az előzőekben tett megállapításokkal. A n-bután és az izooktán esetében, alacsony hőmérsékleten, n értéke nagyobb egynél, a hőmérséklet növelésével azonban egyhez közelít. Ez arra mutat, hogy a hőmérséklet emelésével a komplex bomlási folyamatban mind nagyobb szerepe lesz a láncindító reakciólépésnek, amely a pirolízis körülményei között elsőrendű reakcióként lejátszódó láncszakadás. A bruttó rend csökkenését a hőmérséklet növelésével az utóbbi időben több szerző is megfigyelte [55, 56, 64—67]. Az újabb eredmények alapján [29, 30, 55, 56] az a nézet alakult ki, hogy szénhidrogének pirolízisekor nem beszélhetünk egységes reakciórendről, mivel az folyamatosan változik a reakciókörülmények

függvényében. Ezt a megállapítást normálparaffin-szénhidrogének általános bomlásmechanizmusa alapján általunk nyert kinetikai összefüggések [47] elméletileg is alátámasztják.

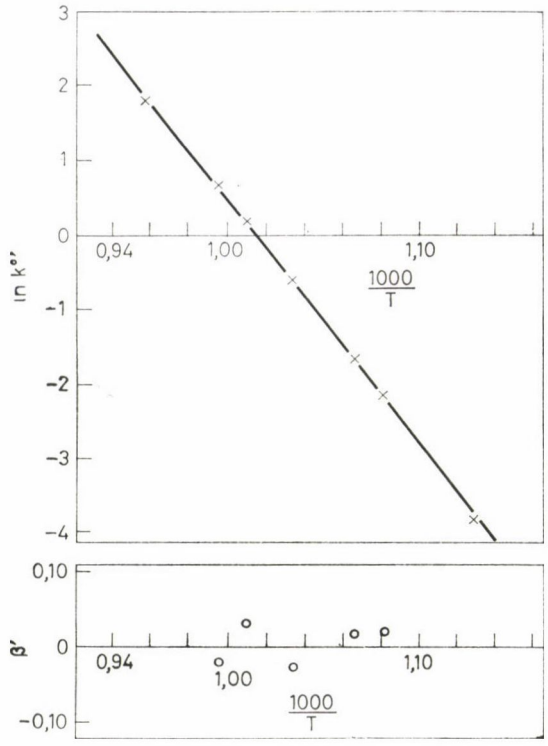
A (32) linearizált egyenlet alapján meghatározott k és n értékét a (20) sebességi egyenlet integrálásával nyert alábbi egyenletbe helyettesítve, kiszámítottuk a mérések hőmérsékletére a konverziós görbéket:

$$\omega = \frac{C_1^0}{k} \int_0^x \left[\frac{1 + (E_v - 1)x}{C_1^0(1 - x)} \right]^n dx. \qquad (33)$$

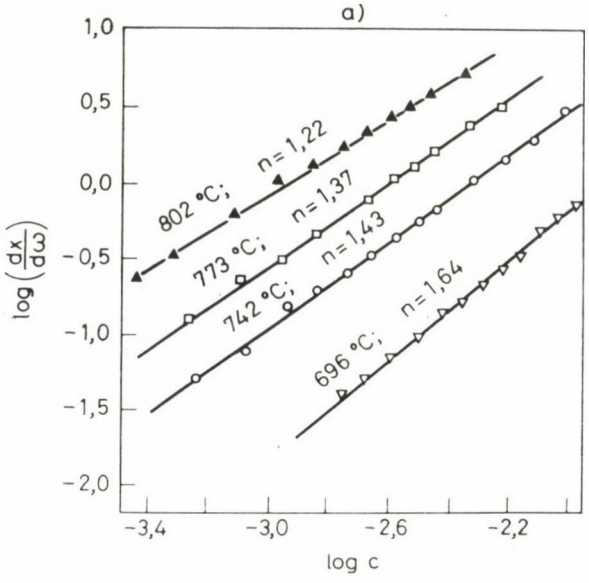
A (33) egyenletben jelölt integrálási műveletet grafikusan végeztük el. A számított értékeket berajzoltuk az 5. ábrába. Ezek jól ráesnek a mérési adatok alapján kihúzott görbékre, ami a módszer használhatóságát bizonyítja.



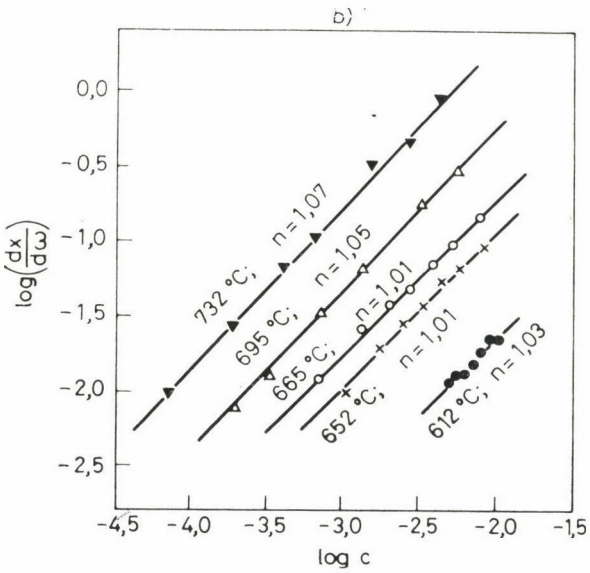
11. ábra. A (30) egyenletből nyert bomlássebességi állandó és a fékezési együttható függése a hőmérséklettől n-bután pirolízisekor

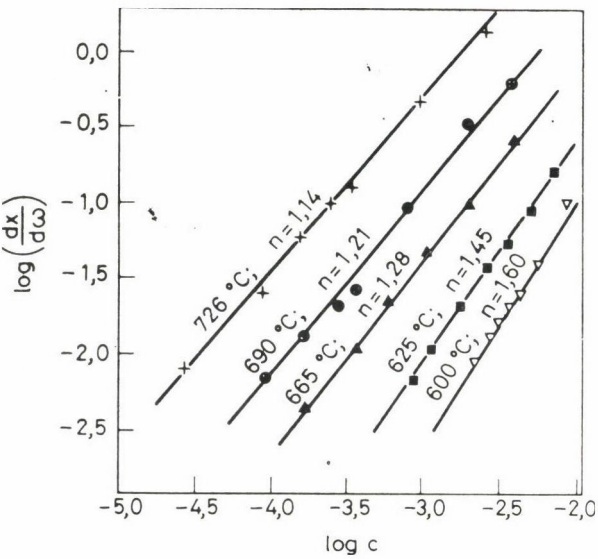


12. ábra. A (30) egyenletből nyert bomlássebességi állandó és fékezési együttható függése a hőmérséklettől ciklohexán pirolízisekor



13/a. ábra





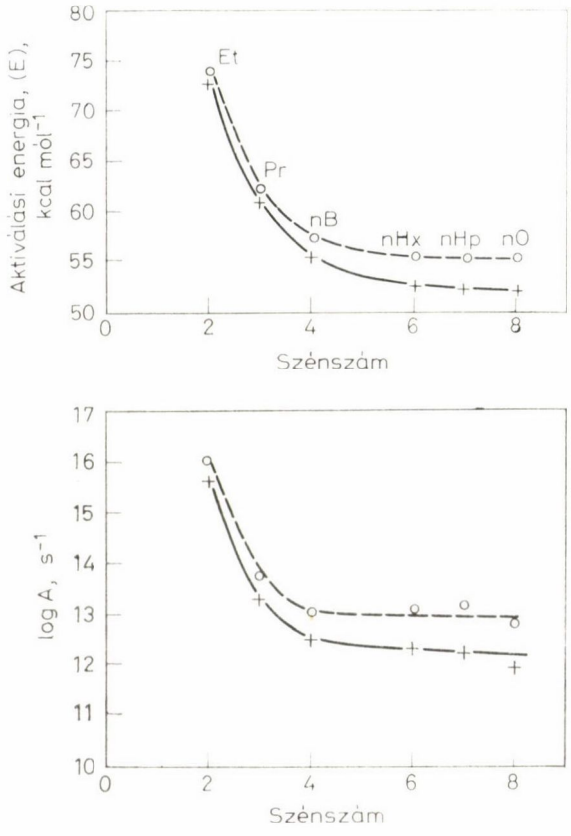
13. ábra. A pillanatnyi sebesség logaritmusa az aktuális koncentráció logaritmusának függvényében a n-bután (a), a ciklohexán (b) és az izooktán (c) pirolízisekor

4. A kinetikai állandók értékelése, az aktiválási energia és a bomlásmechanizmus közötti összefüggés

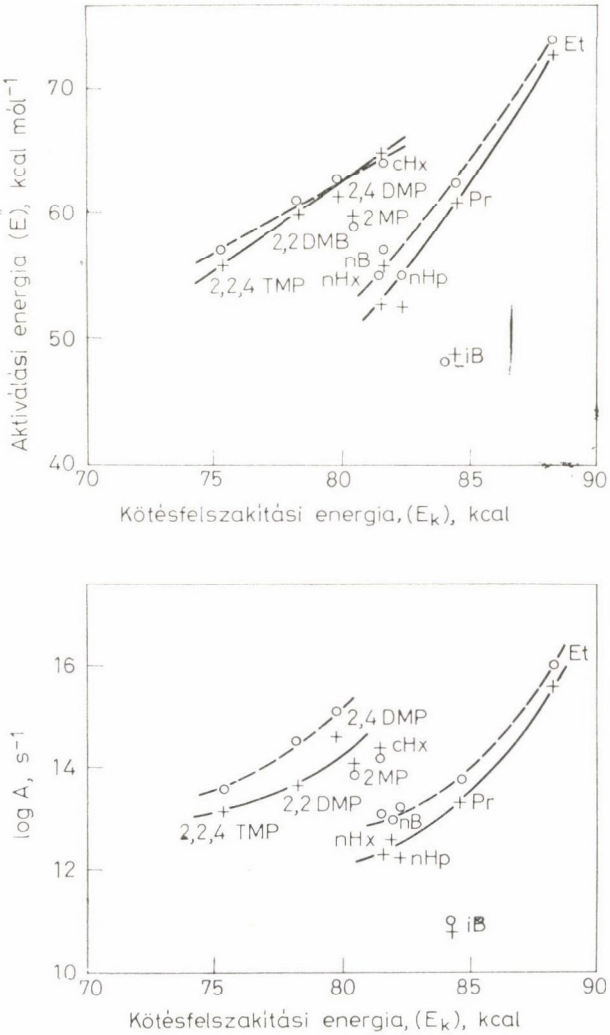
A 2. és a 3. táblázatban megadott, a két eltérő integrális módszerrel nyert k^0, ill. $k^{0\prime}$ kinetikai állandók hőmérsékletfüggésére jellemző Arrhenius összefüggések konstansait a 14. ábrán a kiindulási szénhidrogén szénszámának, a 15. ábrán pedig a kiindulási molekulákban a leggyengébb C—C kötés felszakítási energiájának függvényében ábrázoltuk.

A 14. ábra szerint az egyenesláncú szénhidrogének primer bomlási reakciójának látszólagos aktiválási energiája (E) és a preexponenciális faktor (log A) értéke etántól a n-hexánig fokozatosan csökken, majd közel állandó értékre áll be.

A 15. ábra szerint egyértelmű összefüggés állapítható meg a vizsgált szénhidrogének primer bomlására jellemző k^0, ill. $k^{0\prime}$ hőmérsékletfüggését



14. ábra. Normálparaffin-szénhidrogének termikus bomlása bruttó aktiválási energiája és preexponenciális tényezője
+ (23) egyenletből nyert adatok ○ (30) egyenletből nyert adatok



15. ábra. A bomlási reakció bruttó aktiválási energiájának és a preexponenciális tényezőnek változása a kötésfelszakítási energia függvényében különböző szénhidrogének pirolízisekor + (23) egyenletből nyert adatok ○ (30) egyenletből nyert adatok

leíró Arrhenius-összefüggések konstansai (E, logA) és a kiindulási molekulákban a C—C kötések felszakítási energiái (E_k) között, ami arra mutat, hogy a láncindító termikus disszociációs reakciólépés sebességmeghatározó a bruttó bomlási folyamatban. Az egyenesláncú és az elágazóláncú szénhidrogénekre jellemző értékek jól elkülönülő görbéket határoznak meg, a ciklohexánra jellemző értékek az utóbbi görbék közelében helyezkednek el. Az izobután kine-

tikai paraméterei lényegesen eltérnek az elágazóláncú szénhidrogénre jellemző értékeket összekötő görbéktől.

A két eltérő integrális módszerrel kapott E és log A értékek izobután, 2-metil-pentán és ciklohexán esetében jól egyeznek, a többi vizsgált szénhidrogén esetében a (30) egyenletből nyert aktiválási energia 1—3 kcal-val, a log A értéke pedig 0,3—0,8-del nagyobb a (23) egyenletből nyert értékeknél.

A 2. táblázatban levő aktiválási energia értékek közvetlen összehasonlítását irodalmi adatokkal megnehezíti az a körülmény, hogy az egyes szénhidrogénekre az irodalomban található értékek, a kísérleti metodikától és a mérés körülményeitől függően nagy eltérést mutatnak. Így pl. a propánbomlás bruttó aktiválási energiájára különböző szerzők által publikált adatok 52—75 kcal/mól tartományba esnek [17]. Cseppfolyós szénhidrogének bomlásának bruttó aktiválási energiái irodalmi adatok szerint 48—62 kcal/mól érték között változnak [22—24, 68—70]. A különböző szénhidrogénekre általunk nyert aktiválási energiaértékek az irodalmi adatok által meghatározott tartományba esnek.

A 3. táblázatban levő kinetikai adatok irodalmi adatokkal való közvetlen összevetésére propán és izobután esetében van lehetőség. Buekens és Froment [17, 18] a fenti két szénhidrogén priolízisekor a bomlássebességi állandó ($k^0{}'$) hőmérsékletfüggésére 52,4, ill. 52,1 $\pm$ 2 kcal/mól, a fékezési együttható (β') hőmérsékletfüggésére pedig propán esetében 23,1, az izobután esetében 20,6 $\pm$ 6 kcal/mól aktiválási energiát kaptak. Buekens és Froment adatai és az általunk nyert értékek izobután esetében közel állnak egymáshoz, propán esetében viszont az eltérés jelentős.

Érdekes eredményre vezet a β' fékezési együttható hőmérsékletfüggésére kísérleti úton nyert és az elemi reakciók kinetikai adatai alapján számított értékek összehasonlítása. A számítást a $\beta' = (k_{ad} + k'_{ab})/k_{ab}$ (26') összefüggés alapján, propán kiindulási szénhidrogénre, az alábbi elemireakciók és kinetikai adatok [45] felhasználásával végeztük el:

	log A	E, kcal/mól
$C_3H_8 + H \xrightarrow{k_{ab}} H_2 + 2-C_3H_7$	11,0	8,3
$C_3H_6 + H \xrightarrow{k_{ad}} 2-C_3H_7$	10,0	1,2
$C_3H_6 + H \xrightarrow{k'_{ab}} H_2 + C_3H_5$	11,0	3,8

A számítás eredményeképpen β' hőmérsékletfüggésére kereken 8 kcal/mól aktiválási energiát kaptunk.

A 3. táblázatban levő tényleges érték propán esetében ettől kereken 3 kcal-val nagyobb, n-bután esetében pedig ezzel gyakorlatilag megegyezik, ami azt igazolja, hogy a fenti szénhidrogének bomlásakor valóban a propilén

és H-atomok szekunder reakciói okozzák az inhibíciót. Izobután és a nagyobb molekulasúlyú elágazóláncú szénhidrogének pirolízisekor a propilén mellett izobutilén is képződik, amelynek H-atommal való addiciós és absztrakciós reakciói szintén inhibíciót okoznak. A kísérleti adatokból nyert β' fékezési együttható ezen inhibíciós reakciók együttes hatását fejezi ki. Mivel a különböző szénhidrogének pirolízisekor a propilén és az izobutilén, továbbá a H-atomok koncentrációi jelentős mértékben eltérnek, ezért a vizsgált szénhidrogének esetében a β' hőmérsékletfüggését kifejező kinetikai paraméterek számszerű értékeiben is jelentős különbségek tapasztalhatók.

Mint már említettük a ciklohexán primer bomlásának bruttó aktiválási energiájára a két eltérő módszerrel kapott érték gyakorlatilag megegyezik. A 12. ábra szerint a β' fékezési együttható értéke a kísérleti hibahatáron belül nulla, a ciklohexán bomlása tehát ezen feldolgozás szerint is elsőrendű kinetikai összefüggéssel írható le. Ugyanezt tapasztaltuk a kísérleti anyag korábbi, integrális és differenciális módszerrel való feldolgozásakor [56]. Hasonló tapasztalatokról számoltak be ciklohexán bomlásával kapcsolatban LEVUS és társai [22—24], valamint SEVELKOVA és társai [71] is.

Megvizsgáltuk, hogy a (23) egyenletből nyert β fékezési együttható hőmérsékletfüggését leíró Arrhenius összefüggések E' és lg A' konstansai (2. táblázat) az olefinkocentráció függvényében mutatnak-e változást. (Az olefinkoncentráció a primer bomlási reakcióban, egy mól kiindulási anyag teljes elbomlásakor képződő olefinek viszonylagos mennyiségét jelenti.) A fékezési együttható kinetikai konstansai, a 16. ábra szerint a propilén és butilén együttes koncentrációjának függvényében — az adatok nagy szórása ellenére is — határozott növekedést mutatnak, az öninhibíció mértéke tehát szoros összefüggésben van a propilén és a bitlén mennyiségével. (A butilén zöme izobutilén.) Az irodalmi adatok szerint is az olefinek közül ezek fejtenek ki legnagyobb fékező hatást [14, 34].

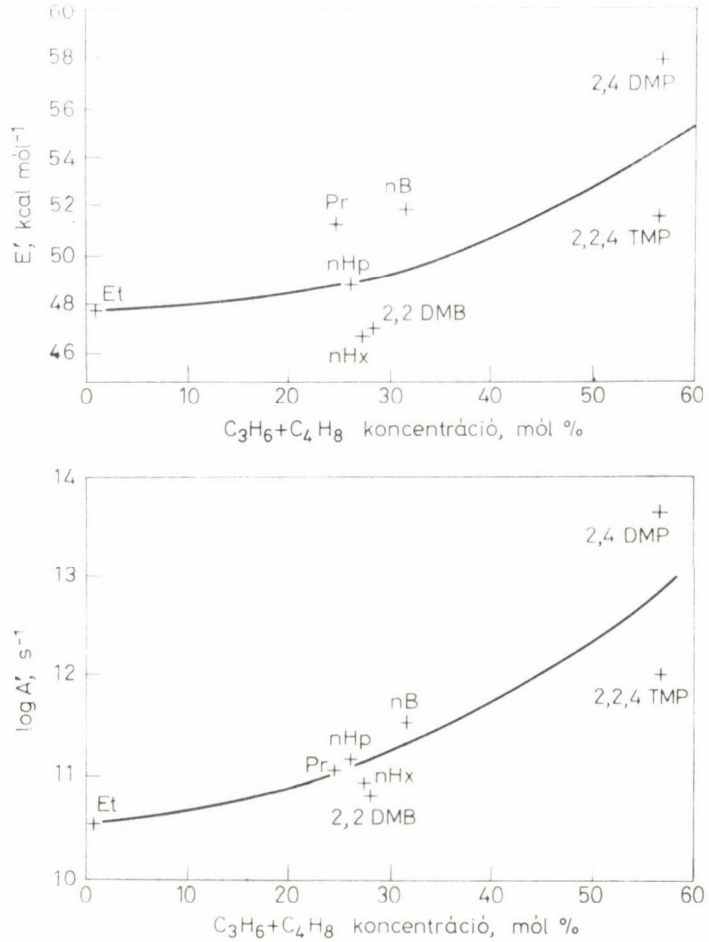
A 2. és a 3. táblázatban és a 15. ábrán levő adatok szerint a ciklohexán és a vizsgált elágazóláncú szénhidrogének bruttó aktiválási energiája és preexponenciális tényezője lényegesen nagyobb, mint az azonos szénszámú egyenesláncú szénhidrogéneké. Ezek a különbségek a kémiai szerkezet és a bomlásmechanizmus között fennálló összefüggések alapján értelmezhetők.

A 2. fejezetben ismertetett általános bomlásmechanizmus alapján nyert (1) kinetikai összefüggésből következik, hogy a primer bomlási reakció látszólagos bruttó aktiválási energiája a főbb elemi reakciólépések aktiválási energiáiból a következő módon számítható:

$$E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + E_3 - E_4) \tag{34}$$

ahol: E_1, E_2, E_3, E_4 rendre az egyes elemi reakciólépések aktiválási energiái.

A fenti összefüggés és az elemi reakciólépésekre a 2. fejezetben ismertetett



16. ábra. A (23)–25) egyenletekben szereplő β fékezési együttható hőmérsékletfüggését leíró kinetikai állandók az olefinkoncentráció függvényében, különböző szénhidrogének pirolízisekor

aktiválási energiaértékek alapján néhány egyenesláncú szénhidrogén bomlásának bruttó aktiválási energiájára az alábbi közelítő értékek nyerhetők:

Etán bomlására: $E = \frac{1}{2}(90 + 10 + 41) = 70{,}5$ kcal/mól

Propán bomlására: $E = \frac{1}{2}(84 + 9 + 33) = 63{,}0$ kcal/mól

n-Bután bomlására: $E = \frac{1}{2}(82 + 9 + 28) = 59{,}5$ kcal/mól

n-Hexán bomlására: $E = \frac{1}{2}(82 + 9 + 26) = 58{,}2$ kcal/mól

Ezeket az értékeket összevetve a 2. és a 3. táblázatban levő „mért" adatokkal, etán és propán esetében jó, n-bután és n-hexán esetében pedig kielégítő egyezés állapítható meg, ami a kémiai szerkezet, a bomlásmechanizmus és a bruttókinetikai paraméterek között fennálló szoros összefüggést igazolja.

Magyarázatra szorul a ciklohexán és az elágazóláncú szénhidrogének pirolízisekor a primer bomlási reakcióra kapott látszólagos bruttó aktiválási energia viszonylag magas értéke.

Ciklohexán esetében e jelenség a gyűrűszerkezetből adódó jellegzetes bomlásmechanizmus alapján értelmezhető. A primer bomlás feltehetően molekuláris és gyökös reakciók együttes folyamatéknt játszódik le. Erre korábbi dolgozatunkban [27] utaltunk és ezt szovjet szerzők a közelmúltban megjelent cikkükben [72] részletesebben kifejtik.

A ciklohexán termikus bomlása a gyűrű felszakadásával kezdődik, a képződött biradikálok nagyon gyorsan propilénre, etilénre, butadiénre és hidrogénre, vagy 1-hexénre bomlanak. (Molekuláris bomlás.) Láncreakció a termék 1-hexén termikus bomlásakor alakul ki, ami kihatással van a ciklohexán bomlására is (ciklohexil-gyökök képződése révén). A ciklohexán bomlásának bruttó aktiválási energiája tehát a ciklohexán gyűrűfelszakítási energiája (kb. 82 kcal) és az 1-hexén bomlási reakciójának bruttó aktiválási energiája (53,3 kcal/mól [73]) közötti értéket kell, hogy felvegyen, amit a kísérleti adatok igazolnak.

Az elágazóláncú szénhidrogén termikus bomlása szabadgyökös láncreakcióként játszódik le. A normál-szénhidrogénekénél nagyobb bruttó aktiválási energia itt is a bomlás — molekulaszerkezetből adódó — sajátságaival magyarázható.

A normál-szénhidrogének pirolízisekor a H-absztrakciós reakciólépésben képződő n-alkilgyökök bomlásakor — metil- és annál nagyobb tömegű gyökök lehasadásával — zömben kismolekulasúlyú olefinek (elsősorban etilén, kisebb mennyiségben propilén és butilén) képződnek. A gyökbomlási reakciók aktiválási energiaigénye ennek megfelelően kb. 26 kcal/mól (1. 2. fejezetet és az előzőekben a n-hexánra végzett számítást).

Az elágazóláncú szénhidrogénekből a H-absztrakciós reakcióban képződő különböző szerkezetű és típusú elágazóláncú alkilgyökök bomlásakor viszont — H-atom, ill. metilgyök lehasadással — zömben nagyobb molekulasúlyú olefinek (propilén, izobutilén, izopentén stb.) képződnek. A gyökbomlási reakciók aktiválási energiaigénye tehát az elágazóláncú szénhidrogének pirolízisekor — kisebb tömegű gyökök lehasadása következtében — lényegesen nagyobb, mint az egyenesláncú szénhidrogéneknél, értéke 30—40 kcal/mól között változik (l. a 2. fejezetet).

Így pl. a 2-metil-pentán, ill. a 2,2-dimetil-bután bruttó bomlásának aktiválási energiájára a (34) összefüggés alapján végezhető közelítő számításból az alábbi értékek adódnak:

2-Metil-pentán bomlására:

$$E = \frac{1}{2}(80 + 9 + 35) = 62 \text{ kcal/mól},$$

2,2-Dimetil-bután bomlására:

$$E = \frac{1}{2}(77 + 9 + 35) = 60{,}5 \text{ kcal/mól}.$$

Ezek az értékek 3,8, ill. 2,3 kcal/mól-lal nagyobbak a n-hexánra kapott értéknél és egyben kielégítő egyezést mutatnak a 2. és a 3. táblázatban levő „mért" értékekkel.

* * *

A szerző köszönetét fejezi ki a Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézet Igazgatóságának a munka támogatásáért, továbbá a pirolízis kísérletekben és az adatok feldolgozásában közreműködő Pleszkáts Imre, Welther Károly, Simon Ferencné és Szalai Ottó kollégáknak.

Összefoglalás

Az ipari pirolízis eljárások alapanyagát reprezentáló, etántól oktánig különböző molekulasúlyú és kémiai szerkezetű szénhidrogének pirolízisét vizsgáltuk izoterm, izobár működésű laboratóriumi csőreaktorban, 1 ata nyomáson és 600 – 800 . . . 830 °C hőmérséklet tartományban.

Közleményünkben a vizsgált szénhidrogének bomlássebességének a fiktív és a tényleges reakcióidő függvényében való leírására kidolgozott módszereket és összefüggéseket, továbbá a bomlássebesség hőmérséklet függésére nyert kinetikai paraméterket ismertetjük. Kimutattuk, hogy — ciklohexán kivételével — a vizsgált szénhidrogének bomlása elsőrendű kinetikai kifejezéssel nem írható fel. A kinetikai egyenletekben az elsőrendű kinetikától való eltérést, az integrális módszereknél a $k = k^\circ - \beta x$, ill. $k' = k^{\circ\prime}/1 + \beta' x$ összefüggések, a differenciális módszernél pedig egytől eltérő reakciórend alkalmazásával értük el.

Vizsgáltuk és értékeltük a kinetikai paraméterek, a kémiai szerkezet és a bomlásmechanizmus között fennálló főbb összefüggéseket.

Summary

The pyrolysis of hydrocarbons of various molecular weights and chemical structure varying from ethane to octane and representing the basic materials of the industrial pyrolysis processes was investigated in a tube reactor of laboratory type under isothermal, isobaric conditions at a pressure of 1 atm abs. in a temperature range of 600 – 800 . . . 830 °C.

The methods and correlations developed for the description of the decomposition rate of the investigated hydrocarbons as a function of the fictive and actual reaction times furthermore the kinetical parameters obtained for the dependence on temperature of the decomposition rate are presented. It was proved that the decomposition of the investigated hydrocarbons, with the exception of cyclohexane, cannot be described by a kinetical expression of first order. In the kinetical equations the deviation from the kinetics of first order was attained in case of the integral methods by applying the correlations $k = k^0 - \beta x$ and $k' = k^{0\prime}/(1 + \beta' x)$ respectively, whereas in case of the differential method on using an order of reaction other than first.

The main correlations between the kinetical parameters, the chemical structure and the mechanism of decomposition were investigated and evaluated.

IRODALOM

1. Rice, F. O.: J. Am. Chem. Soc. **53,** 1959 (1931).
2. Rice, F. O., Herzfeld, K. F.: J. Am. Chem. Soc. **56,** 284 (1934).
3. Kossiakoff, A., Rice, F. O.: J. Am. Chem. Soc. **65,** 590 (1943).
4. Stubbs, F. J., Hinshelwood, C. N.: Proc. Roy. Soc. **A200,** 458 (1950); ibid. **A201,** 18 (1950); ibid. **A203,** 486 (1950); ibid. **A208,** 285 (1951).
5. Rice, F. O., Varnerin, R. E.: J. Am. Chem. Soc. **74,** 324 (1954).
6. Vojevodskij, V. V., Poltorak, V. A.: Doklad. Akad. Nauk SSSR **9,** 585, 589 (1953).
7. Semjonov, N. N.: A kémiai kinetika és a reakcióképesség néhány problémája. Akadémiai Kiadó. Budapest, 1961. 261. old.
8. Purnell, J. H., Quinn, C. P.: Proc. Roy. Soc. **A270,** 267 (1962).
9. Laidler, K. J.: Reaction Kinetics. Vol. I. Homogeneous Gas Reactions. Pergamon Press. Oxford, London, New York, Paris, 1963.
10. Szabó, Z. G.: Fortschritte in der Kinetik der homogenen Gasreaktionen. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1961.
11. Chrysochoos, J., Bryce, W. A.: Can. J. Chem. **43,** 2092 (1965); ibid. **43,** 2457 (1965).
12. Doue, F., Guiochon, G.: J. Phys. Chem. **73,** 2804 (1969).
13. Woinsky, S. G.: Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. **7**(4), 529 (1968).
14. Leathard, D. A., Purnell, J. H.: Ann. Rev. Phys. Chem. **21,** 197 (1970).
15. Murata, M., Saito, S., Amano, A., Maeda, S.: J. of Chem. Eng. of Japan, **6**(3), 252 (1973).
16. Szabó, Z. G., Márta F.: A kémia újabb eredményei. 6. kötet. Akadémiai Kiadó. Budapest, 1971. 7—71. old.
17. Buekens, A. G., Froment, G. F.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. **7**(3), 435 (1968).
18. Buekens, A. G., Froment, G. F.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. **10**(3), 309 (1971).
19. Van Damme, P. S., Narayanan, S., Froment, G. F.: AIChE Journal, **21**(6), 1065 (1975).
20. Crynes, B. L., Albright, L. F.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. **8**(1), 25 (1969).
21. Herriot, G. E., Eckert, R. E., Albright, L. F.: AIChE Journal, **18**(1), 84 (1972).
22. Levus, Sz. Sz., Abadzsev, Sz. Sz., Sevcsuk, V. U.: Neftehimija. **9**(5), 716 (1969).
23. Levus, Sz. Sz., Szavcsenkov, A. Z., Abadzsev, Sz. Sz., Sevcsuk, V. U.: Neftehimija. **10**(5), 656 (1970).
24. Levus, Sz. Sz., Abadzsev, Sz. Sz., Sevcsuk, V. U.: Neftehimija, **13**(3), 431 (1973).
25. Illés, V.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **59**(2), 229 (1969); ibid. **67**(1), 41 (1971); ibid. **67**(3), 339 (1971).
26. Illés, V.: Erdöl u. Kohle **25,** 474 u. 542 (1972).
27. Illés, V., Pleszkáts, I., Szepesy, L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **79**(3), 259 (1973).
28. Illés, V., Welther, K., Szepesy, L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **80**(1), 1 (1974).
29. Márta F.: Kémiai Közl. **36,** 101 (1971).
30. Zalotai L., Bérces T., Márta F.: Kémiai Közl. **41,** 237 (1974).
31. Pacey, P. D., Purnell, J. H.: Ind. Eng. Chem. Fundam, **11**(2), 233 (1972).
32. Kalinyenko, R. A., Maljceva, L. E., Belosztockij, M. G., Fejgin, E.A.: Neftehimija **12**(5), 698 (1972).
33. Seres L., Görgényi M., Márta F.: Kémiai Közlemények **41,** 267 (1974).
34. Lavrovszkij, K. P., Kalinenko, R. A., Sevelkova, L. V.: VIII. World Petroleum Congress, 1971. (PD 18(2)).
35. Bach, G., Novak, S., Kalinenko, R. A., Lavrovszkij, K. P., Sevelkova, L. V., Belostockij, M. G., Fejgin, E. A.: Zeitschrift für Chemie **15**(5), 165 (1975).
36. Németh A.: Magyar Kémikusok Lapja, **32**(10), 539 (1977).
37. Myers, P. S., Watson, K. M.: National Petroleum News **38,** 388, 439 (1946).
38. Andrews, A. J., Pollock, L. W.: Ind. Eng. Chem. **51**(2), 125 (1959).
39. Snow. R. H., Shutt, H. C.: Chem. Engng. Progr. **53**(3), 133 (1957).
40. Shah, M. J.: Ind. Eng. Chem. **59**(5), 70 (1967).
41. Fejgin, E. A., Platonov, V. M., Muhina, T. N., Barabanov, N. L.: Neftehimija **2**(4), 498 (1962).
42. Sundram, K. M., Froment, G. F.: Chem. Eng. Science **32,** 601 (1977).
43. Sundram, K. M., Froment, G. F.: Chem. Eng. Science **32,** 609 (1977).
44. Herriott, G. E., Eckert, R. E., Albright, L. F.: AIChE. Journal, **18,** 84 (1972).
45. Allara, D. L., Edelson, D.: International J. of Chem. Kinetics, **7,** 479 (1975).
46. Fejgin, E. A., Kalinenko, R. A., Belosztockij, M. G.: Neftehimija **14**(6), 866 (1974).
47. Illés, V., Szalai, O.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **101**(3), 267 (1979).
48. Erdey-Gruz T., Schay G.: Elméleti fizikai kémia. II. kötet. Tankönyvkiadó. Budapest, 1954. p. 433.

49. BENTON, A. F.: J. Am. Chem. Soc. **53,** 2987 (1931).
50. HULBURT, H. M.: Ind. Eng. Chem. **36,** 1012 (1944).
51. HOUGEN, O. A., WATSON, K. M.: Chemical Process Principles. Part III. John Wiley, New York, 1947. p. 834.
52. PANCHENKOV, G. M., BARANOV, V. Y.: Kinetika i Kataliz. Akad. Nauk. SSSR. **1,** 188 (1960).
53. HIRSCH, I. H., GRAWFORD, C. L., HOLLOWAY, C.: Ind. Eng. Chem. **38,** 885 (1946).
54. ILLÉS V.: Szénhidrogéngázok pirolízise laboratóriumi csőreaktorban. Kandidátusi értekezés. Veszprém,1967.
55. ILLÉS, V.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **59**(1), 35 (1969).
56. ILLÉS, V., WELTHER, K., PLESZKÁTS, I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **78**(4), 357 (1973).
57. LAIDER, K. J.: Chemical Kinetics. McGraw-Hill. New York, Toronto, London, 1950. 255., 234. old.
58. ALLARA, D. L.: Compilation of Kinetic Parameters for the Thermal Degradation of n-Alkane Molecules. 1975.
59. BENSON, S. W.: Thermochemical Kinetics. John Wiley a. Sons. Inc., New York—London—Sydney, 1968. p. 215.
60. ILLÉS, V.: Magy. Kém. Foly. **71,** 319 (1965).
61. BENEDEK P., LÁSZLÓ A.: A vegyészmérnöki tudomány alapjai. Műszaki Könyvkiadó. Budapest, 1964. 328. old.
62. FROST, A. A., PEARSON, R. G.: Kinetics and Mechanism. A Study of Homogeneous Chemical Reactions. John Wiley. New York—London, 1953. 183. old.
63. ILLÉS V., SZALAI O.: MÁFKI Közl. **19,** 71 (1978).
64. POWERS, D. R., CORCORAN, W. H.: Ind. Eng. Chem. Fundam, **13**(4), 351 (1974).
65. HALSTEAD, M. P., KONAR, R. S., LEATHARD, D. A., MARSHALL, R. M., PURNELL, J. M.: Proc. Roy. Soc. **A310,** 525 (1969).
66. KUNZRU, D., SHAH, Y. T., STUART, E. B.: Ind. Eng. Chem. Process Des Develop. **11**(4), 605 (1972).
67. SHAH, Y. T., STUART, E. B., KUNZRU, D.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. **12**(3), 344 (1973).
68. CHRYSOCHOOS, J., BRYCE, W. A.: Canad. J. of Chem. **43,** 2092 (1965).
69. CHRYSOCHOOS, J., BRYCE, W. A.: J. of Phys. Chem. **69**(7), 2453 (1965).
70. SZIROVICZA, L., KÓSZÓ, F., MÁRTA, F.: Acta Phys. et. Chem. Szeged, **17,** 33 (1971).
71. SEVELKOVA, L. V., VEDENEEVA, L. M., KALINYENKO, R. A.: Neftehimija, **14**(2), 242 (1974).
72. KALINENKO, R. A., SEVELKOVA, L. V., TIMOV, V. B., BACH, G., NOVAK, S.: Neftehimija **14**(1), 100 (1976).
73. MOLERA, M. J., STUBBS, F. J.: J. Chem. Soc. 381 (1952).

Kémiai Közlemények 53. kötet 1980 p. 329—340

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályülés. Az Osztály 1979. szeptember 18-án tartott ülésén az elhunyt VAJTA LÁSZLÓ l. tag helyébe osztályelnök helyettessé HARDY GYULA l. tagot választotta meg. Ezután foglalkozott az Osztály az 1980. évi Állami-díj javaslatokkal. Megvitatta a beérkezett három rendbeli előterjesztést és úgy határozott, hogy ezek közül egyet terjeszt pártolólag az Elnökség elé. A következő napirendi pont a TMB-től áttett doktori kérelmek véleményezése volt. A megvitatott négy kérelem közül az Osztály egy esetben javasolta a doktori értekezés benyújtásának engedélyezését. Végül az Osztályelnök köszöntötte HOLLÓ JÁNOS r. ragot és VAS KÁROLY l. tagot 60. születésnapjuk alkalmából, bejelentette továbbá, hogy SZABÓ ZOLTÁN r. tagot a Sächsische Akademie der Wissenschaften zu Leipzig kültagjává választotta, az Eötvös Loránd Tudomány Egyetem aranyérmével, a bécsi Technische Universität a *Johann Joseph Ritter von Prechtl-Medaille*-el tüntette ki, PUNGOR ERNŐ r. tagot pedig a Finn Kémiai Társaság levelező tagjává választotta.

Az Osztály 1979. október 9-én Debrecenben a Kossuth Lajos Tudományegyetemen tartotta ülését. Meghallgatta és megvitatta az Egyetem oktató- és kutatómunkájáról szóló beszámolókat, melyen főként az oktatás számos problematikus kérdésével foglalkoztak. Ezután sorra látogatták a kémiai tanszékeket, melyekről az Osztály tagjai elismeréssel nyilatkoztak.

Az osztály 1979. november 13-án tartott nyilvános ülésén TÉTÉNYI PÁL r. tag tartotta meg székfoglaló előadását „A katalizátorfelület és a molekulák szerkezetének szerepe a fémek katalitikus hatásában" címmel. Az ezt követő zárt ülésen BECK MIHÁLY osztályelnök kegyeletes szavakkal emlékezett meg CSŰRÖS ZOLTÁN r. tag elhunytáról. Ezután foglalkozott az Osztály az 1980. évi különmeghívások, továbbá a rendezvénytervezetek és ezek akadémiai támogatásának kérdéseivel, véleményezett egy doktori kérelmet és vita után a disszertáció benyújtásának engedélyezését nem javasolta. Végül az Osztályelnök ismertette az I. Főosztály vezetőjének javaslattervezetét az Osztály területére eső kutató hálózatnak a következő ötéves tervidőszakban való működésére vonatkozólag, melyre a Főosztály osztályelnöki véleményt kért. Bár az Osztályelnök a tárgy fontosságára tekintettel az Osztály állásfoglalására kívánt támaszkodni, ez elől az Osztály tagjai éles vita után az informáltság teljes hiánya miatt elzárkóztak, csupán abban foglaltak állást, hogy az Izotóp Intézetnek a KFKI-hoz való átszervezését helytelenítik, egyebekben felhatalmazták az Elnököt, véleményének kifejtésére és a Főosztályhoz juttatására.

Az Osztály 1979. november 21-én tartott nyilvános ülésen került sor az 1979. évi *Buzágh Aladár díjak* átadására. Fődíjban részesült WOLFRAM ERVIN, a két mellékdíjban pedig DÉKÁNY IMRE és FORGÁCS PÉTER. A díjak átvétele után a kitüntetettek az alábbi előadásokban számoltak be munkásságukról:

WOLFRAM ERVIN, a kémiai tudományok doktora: Leszorításos adhézió szilárd/folyadék rendszerekben,

DÉKÁNY IMRE, a kémiai tudományok

kandidátusa: Természetes és módosított felületű anyagásványok elegyadszorpciós tulajdonságai,

FORGÁCS PÉTER: Műanyagtermékek alakváltozásának hosszútávú előrejelzése.

*

A *Szerves Kémiai Bizottság* és az MKE Szerves- és Gyógyszerkémiai Szakosztálya közös rendezésében 1979. szeptember 18-án H. MUSSO (Universität Karlsruhe): The Colouring Matters of Fly Agaric (Amanita muscaria) címmel tartott előadást.

*

A *Sugárhatáskémiai Munkabizottság* 1979. szeptember 19-i ülésén R. H. SCHULER (University of Notre Dame, Radiation Laboratory, USA): Optical and ESR Studies of Radiation Intermediates című előadása hangzott el.

*

Az *Automatikus Elemzés Munkabizottság* és a *Kromatográfiai Munkabizottság* 1979. szeptember 20-i ülésén J. F. K. HUBER (Wien): Computerised identification of toxic-substances using the data obtained by multidimensional chromatography, mass spectrometra and Fourier transform intrared spectroscopy címmel tartott előadást.

*

A *Reakciókinetika és Katalízis Munkabizottság* 1979. szeptember 20—21-i ülésszakának programja:

PETER B. WELLS (University of Hull): The behaviour of chemisorbed hydrogen in some metal — and sulphide — catalysed hydrogenations and hydrodesulphurisations,

DAVID A. WHAN (University of Edinburgh): Reactions of small hydrocarbons on metal catalysts,

MARGITFALVI JÓZSEF, A. H. WEISS, GUCZI LÁSZLÓ: Izotópos kettősjelzés alkalmazása acetilén szelektív hidrogénezésének tanulmányozásában (beszámoló amerikai tanulmányútról),

SZEBÉNYI IMRE: Beszámoló a BME Kémiai Technológiai Tanszékén folyó szénhidrogénkémiai katalitikus kutatásokról,

STEINGASZNER PÁL, DUDÁS ÉVA: C_1—C_3 szénhidrogének plazmakémiai átalakulási reakcióinak nyomonkövetése izotópos módszerrel.

*

A *Vegyipari Rendszertechnikai Munkabizottság* 1979. október 1-i ülésén a vegyipari automatizálás oktatását megalapozó tevékenységről és a CHEMISYS programrendszerről tartott vitaülést PALLAI IVÁN és BÖLCSFÖLDI JÓZSEF vitabevezető előadása nyomán.

*

Az *Élelmiszerfehérjekémiai Munkabizottság*, a Szegedi Élelmiszeripari Főiskola, valamint a Csongrádmegyei MÉTE és METESZ közös rendezésében tartott, 1979. okt. 1—3-i ülésszakának előadásai:

VARGA J., ÖRSI F.: Élelmiszerfehérjék gyors mennyiségi meghatározásának lehetőségei, különös tekintettel az automatizálható módszerekre.

SOLTÉSZ J.: Takarmányfehérjék meghatározásának gyors módszere (koreferátum),

GÁBOR M.-né: Élelmiszerfehérjék közvetlen spektrofotometriás mennyiségi meghatározása a gyakorlatban,

KERESE I.: Táplálék és takarmányfehérjék vizsgálatának szabvány módszereiről (koreferátum).

Az ülésszak keretében sor került az MTA Szegedi Biológiai Központja valamint a Kisteleki Tejüzem megtekintésére.

*

A *Szerves Kémiai Bizottság* valamint az MKE Szerves Gyógyszerkémiai Szakosztálya közös rendezésében 1979. október 3-i előadóülésen elhangzott előadás:

G. SNATZKE (Lehrstuhl für Strukturchemie der Ruhr-Universität Bochum): Ciklikus anhidridek CD-vizsgálata,

J. STREITH (Université du Haut-Rhin, École Superieure de Chimie de Mulhouse): Photochemistry as a tool in heterocyclic synthesis. From pyridinium-N-ylides to diazepines and beyond.

*

A Flavonoid-kémiai munkabizottság V. kollokviumának (1979. okt. 5—7) programja: A KLTE Szerves Kémiai Intézetének előadásai:

RÁKOSI M., SERES I., BOGNÁR R. akadémikus: Várhatóan biológiai hatással rendelkező 4-(omega-alkilamino-karbonil)-aminoflavánok szintézise,

LITKEI GY., PATONAY T., BOGNÁR R.: Kalkonok, flavanonok reakciója trimetil-szililaziddal,

PATONAY T., LITKEI GY., BOGNÁR R.: 3-Meziloxi-flavanonok reakciója tiocianát és cianid nukleofilekkel,

DINYA Z., BÖLCSKEI A., JÉKEL P., BOGNÁR R.: Flavonoid alapvegyületek kén- és nitrogénanalógjainak elektronszerkezete,

LÉVAI A.: Az I-tioflavanon Schmidt-reakciója.

KÁLLAY F. (Szerves Vegyipari Kutatóintézet Budapest): Aminálok felhasználása flavonoidok és flavonoid intermedierek szintézisében,

GÁBOR MIKLÓSNÉ (Élelmiszeripari Főiskola, Szeged): Antocián fémkomplexek,

GÁBOR M. (SZOTE) Gyógyszerhatástani Intézet, Szeged):

1. Kísérletes adatok a Venorution terápiához,
2. A Venoroton hatásának vizsgálata idős patkányokon,
3. A hidroxietil-rutén származékok kapilláris rezisztenciát növelő hatásáról,
4. A Venoruton gél kapilláris rezisztenciát befolyásoló hatása.

Klinikusok fóruma:

SZALAY L. (SZOTE Szemészeti Klinika, Szeged): A Venoruton szemészeti alkalmazása,

FORNAI K. (Budai Területi Gyermekkórház): Dinátrium-kromoglikát-kezelés eredményei gyermekkori allergiás kórképekben,

BENE J. (DOTE Tüdőgyógyászati Klinika, Debrecen): Intal alkalmazása felnőtt kori asztmában,

DALMI L., HAJDU L., PECZE K. (DOTE II. sz. Belklinika, Debrecen): A Catergen klinikai alkalmazása, helye a krónikus májbetegségek kezelésében.

BME Szerveskémiai Tanszéke Alkaloidkémiai Kutatócsoportja Flavonoid részlegének előadásai:

BOROSS F.: Dibenzoilmetánok reakciói tallium-nitráttal,

NÓGRÁDI M.: Alfa-béta-telítetlen ketonok reakciói tallium-nitráttal,

GOTTSEGEN Á.: Kísérletek természetes izoflavonoidok előállítására,

VERMES B.: Moridon-glikozidok szintézise.

A SZOTE Gyógynövény és Drogismereti Intézetének előadásai:

RÓZSA ZS., HOHMANN J., SZENDREI K., REISCH J.: Izoprenoid flavonoidok az Amorcha fruticosa gyökértörzséből;

GELLÉRT M., SZENDREI K.: A Catha edulis flavonoidjai,

GELLÉRT M., SZENDREI K., REISCH J.: Izoprenoid flavonok az Evodia hupehensisból,

TÓTH L., BULYÁKI M., KOKOVAY K., BUJTÁS GY., ZORIG T. O.: Scrophulariaceae növények és néhány más faj flavonoidjai,

PÁPAY V., TÓTH L., BUJTÁS GY.: A Verbascum phlomoides L. és Ornithogalum pyramidale flavonoidjairól.

A KLTE Alkalmazott Kémiai Tanszékének előadásai:

KISS A., SZABÓ V.: Újabb várhatóan biológiailag aktív 3-szubsztituált kromonok szintézise,

BORDA J., SZABÓ V.: A kromonok újabb gyűrűátalakítási reakciói,

BORBÉLY J., SZABÓ V.: 2-OH-kromanonok szintézise és néhány reaktivitási problémája,

ZSUGA M.: Kronomok gyűrűfelnyitása és lebontása c. kandidátusi értekezésének házivitája.

*

A *Szervetlen Kovalens Vegyületek Munkabizottsága* 1979. október 4-i ülésén G. FRITZ (Karlsruhe): Entwicklungen in der Chemie der Carbosillane und Silylphosphane címmel tartott előadást.

*

Az *Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság* 1979. október 8—10. között „Anyagszerkezetkutatás" témájú konferenciájának programja:

Kvantumkémiai előadások

BICZÓ GÉZA: Rekurziós (transzfer mátrix) módszer felületi és belső (bulk) elektronszerkezetek teljes meghatározására,

BÁN MIKLÓS, BÁLINT I., RÉVÉSZ M.: Molekulák elektronszerkezet-kutatása; Fock mátrixok és lokalizált pályák transzferenciája,

DINYA ZOLTÁN, BENKÓ P., BÖLCSKEY A., PALLOS L., JÉKEL P.: Pirido-assz.-triazinok elektron szerkezeti sajátságainak kvantumkémiai vizsgálata,

LUKOVITS ISTVÁN, HARGITTAI I., KISS Á.: Donor-akceptor komplexek egyensúlyi geometriájának vizsgálata NDDO módszerrel,

KERTÉSZ MIKLÓS, KOLLER J., AZMAN A.: Delokalizált π-elektronokat tartalmazó egyszerűbb polimerek (poliacetilén, polidiacetilén) kötésviszonyai,

CSÁSZÁR PÁL, HARSÁNYI L.: Uracil és néhány metil-szubsztituált származékának szerkezete és fotokémiai aktivitása közötti összefüggés CNDO-2 szintű kvantumkémiai számítások alapján,

SURJÁN PÉTER: Optikailag aktív pirido[1,2a] pirimidinek kvantumkémiai vizsgálata.

Diffrakciós spektroszkópia

KÁLMÁN ALAJOS, ARGAY GY.: S(IV)N_3-csoportok kötésrendszerének tanulmányozása kénorganikus vegyületekben,

PÁRKÁNYI LÁSZLÓ, KÁLMÁN A., ARGAY GY.: Sajátos intramolekuláris S...O kölcsönhatások röntgendiffrakciós tanulmányozása kénorganikus vegyületekben,

CZIGLER MÁTYÁS, I. CSÖREGH, SIMON K,. VIDRA I., INSTITORIS L.: 1,2; 5,6-dianhidoir galaktitol származékok és hidrolízistermékekszerkezete,

HAJDÚ FERENC: Fémüvegek (amorf fémek) röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálata,

PÁLINKÁS GÁBOR, KÁLMÁN E.: Nagy dipólusmomentumú folyadékok diffrakciós szerkezetvizsgálata,

HENCSEI PÁL, PÁRKÁNYI L.: A szilatránok kötésszerkezet-vizsgálatának újabb eredményei,

BODOR GÉZA, FÜZES L.: Kisszögű röntgendiffrakciós vizsgálatok méreteloszlás meghatározására polimerekben,

HARGITTAI MAGDOLNA, TREMMEL J., VAJDA E., HARGITTAI I.: Vashalogenidek molekulaszerkezetéről.

ROZSONDAI BÉLA, HARGITTAI I.: Szerves szulfonok, szulfoxidok és szulfidok molekulaszerkezetének elektrondiffrakciós vizsgálata,

SCHULTZ GYÖRGY, HARGITTAI I.: Benzolszármazékok molekulaszerkezetének elektrondiffrakciós vizsgálata,

TREMMEL JÁNOS, HARGITTAI I.: Az elektrondiffrakciós — tömegspektrométeres kombinált kísérlet.

Rezonancia- és tömegspektroszkópia

MÉHESFALVI CSABÁNÉ, SOHÁR P., KŐRÖSI J., NESZMÉLYI A.: N-acil-benzodiazepinek spektroszkópiai vizsgálata,

SOHÁR PÁL: Rendhagyó spektrumok, váratlan szerkezetek,

SÓTI FERENCNÉ, BOD P., SOHÁR P.: Szubsztituált ciklohexán-karbonsav izomerek spektroszkópiai vizsgálata,

KOVÁCS ÁGNES, MIKITE GY., SOHÁR P.: Etilén-típusú diasztereomerek és a megfelelő etilének geometriai izomerjeinek IR—^{1}H NMR vizsgálata,

GÓRA LÁSZLÓNÉ, BERÉNYI DNÉ, SOHÁR P.: Öt- és hattagú, nitrogéntartalmú heterociklusokkal kondenzált kinolinok spektroszkópiai vizsgálata,

KERESSZEGI FERENC, PAPP S.: Ionpárszerkezetek számítása paramágneses ionasszociátumok ^{1}H NMR vizsgálata alapján,

NESZMÉLYI ANDRÁS: Oligoszakaridok ^{13}C relaxációs vizsgálata; az avylamycin C antibiotikum néhány szerkezeti problémája,

ROCKENBAUER A., SIMON P., GYŐR M.: Az ESR-módszer alkalmazása átmeneti fémkomplexek vizsgálatára,

SIMON PÁL, ROCKENBAUER A., JÓKAI L., GYŐR M., TÜDŐS FERENC akadémikus: ESR-módszer alkalmazása szabad gyökök szerkezetének, kinetikai tulajdonságainak és belső mozgásainak vizsgálatára,

TAMÁS JÓZSEF, CZIRA G., BUJTÁS GY., MÁK M.: Tömegspektrometriás módszerek alkalmazása indol- és izokinolinvázas vegyületek (szintetikus, ill. növényi eredetű anyagok, valamint gyógyszermetabolitok) szerkezetvizsgálatában,

BIHARI MÁRIA, TAMÁS J., KAPOVITS I., RÁBAI J.: Spiro-diaril-diaciloxi-szulfuránok és rokonvegyületeik tömegspektrometriás viselkedésének tanulmányozása elektronbombázásos és kémiai ionizációval,

BRUCK PÉTER, TAMÁS J.: Az MTA KKKI komplex tömegspektrometriás számítógépi adatfeldolgozó és kiértékelő rendszerének fejlesztési és alkalmazási eredményeiről,

BUJTÁS GYÖRGY, CZIRA G., TAMÁS J.: Elektronbombázás hatására lejátszódó átrendeződési folyamatok tanulmányozása ion szerkezetvizsgálati módszerekkel,

HORVÁTH GYULA: Prosztaglandinok tömegspektruma. Prosztaglandin-$F_{1\alpha}$ és 6-keto-prosztaglandin-$F_{1\alpha}$,

JERKOVICH GYULA: Tanuló algoritmusok tömegspektrumok értékelésére.

Optikai spektroszkópia

MINK JÁNOS: Átmenetifémek szerves és koordinációs vegyületeinek molekulaszerkezet-kutatása infravörös és lézer-Raman spektroszkópiai módszerekkel,

SZILÁGYI TIBOR, MINK J.: Felületi reakciók vizsgálata infravörös spektroszkópiával:

RÉFFY JÓZSEF, VESZPRÉMI T., NAGY J., Szilíciumorganikus vegyületek vizsgálata elektronspektroszkópiai módszerekkel,

BILLES FERENC, TÓTH A.: Pirazin-származékok ionizációs egyensúlyi állandói és az ionok konformációi,

KUBINYI MIKLÓS, VARSÁNYI GY.: Az N,N,N',N'-tetraetil-p-fenilén-diamin molekula és gyökionjának rezgési spektroszkópisi vizsgálata.

SZTRAKA LAJOS: Újabb eredmények a metil-amin belső rotációjának és inverziójának vizsgálatában,

NEMES LÁSZLÓ: Rezgési hatások becslése a HNCO molekula geometriai szerkezetében,

JALSOVSZKY GYÖRGY, EGYED O.: Oldatok elnyelési intenzitásának mérése Fourier-transzformációs spektrométerrel,

KERESZTÚRI GÁBOR, SÓTI F.: A kristályos 2,2-dimetil-akrilsav rezgési színképei és szerkezete,

DOBOS SÁNDOR, FIDY J., LACZKÓ ZS.: Pirimidinbázis vékonyréteg szerkezetének és fotokémiájának vizsgálata belső reflexiós spektroszkópiával,

ZELEI BORBÁLA: p-Szilarilén típusú vegyületek infravörös dikroizmusa,

KNAUSZ DEZSŐ, VOLFORD J., GÁL M., MESZTITZKY A.: Trimetil-szilil-karbaminátok rezgési színképe,

GÁL MIKLÓS, SZABOLCS J., MOLNÁR P.: *Z*- és *E*-karotinoidok vizsgálata lézer-Raman spektroszkópia segítségével,

JÁNOSSY ANDRÁS: Szerves nagyvezetőképességű kvázi-egydimenziós töltésátviteli komplexek vizsgálata,

DANKOVICS ANTAL, FÜZES L., SAMAY G.: Polietilének összelágazásának meghatározása.

Mössbauer-spektroszkópia, egyéb témák

BURGER KÁLMÁN, EBEL HORST: ESCA vizsgálatok a koordinációs kémiában. Belső referenciák alkalmazásai,

VÉRTES ATTILA, LEIDHEISER H., NAGY-CZAKÓ I., LAKATOS-VARSÁNYI M., KISS L.: Mössbauer spektroszópia néhány elektrokémiai alkalmazása,

JÓNÁS KLÁRA, NEMECZ E., NAGY-CZAKÓ I., VÉRTES A.: Vastartalmú ásványok Mössbauer spektroszkópiai vizsgálata.

VÉRTES A., NAGYNÉ-CZAKÓ I., BURGER K.: Paramágneses spin-relaxációs vizsgálatok Mössbauer spektroszkópiával az $FeCl_3$ nemvizes oldataiban,

CSATÓNÉ NAGY ÁGNES, DÉZSI I., NAGY L. D., H. MANNY: Komplex vegyületek elektronszerkezetének vizsgálata Mössbauer effektus segítségével,

LÉVAY BÉLA, VÉRTES A.: A pozitrónium reakciói folyadékfázisban,

JANCSÓ GÁBOR, JÁKLI GY.: Gőznyomás-izotópeffektus és molekularezgések a kondenzált fázisban,

GELLAI BORBÁLA, VAN HOOK W. A.: Vízmolekulák belső és külső („rács") rezgési frekvenciaeloszlásának számítása folyadékfázisban,

ZSOMBOK GYÖRGY, NAGY J.: A „push-pull" effektus nyomonkövetése dipólusmomentum méréssel,

VESZPRÉMI TAMÁS, RÉFFY J., MESTYANEK Ö., CSONKA G.: Számítógépes spektrumértékelés,

CSONKA GÁBOR, VESZPRÉMI T.: Spektroszkópiai korrelációs táblázatok optimalizálása.

*

A *Szerves Kémiai Bizottság* és a MKE Szerves és Gyógyszerkémiai Szakosztálya közös előadóülésén, 1979. okt. 10-én, A. BROSSI (National Institute of Health, Bethesda, Maryland): Újabb eredmények az alkaloidszintézisek területéről" című előadása hangzott el.

*

A *Radiokémiai Bizottság*, az *Izotópalkalmazási és Radioanalitikai Munkabizottság*, az MKE Radioanalitikai Szakcsoportja, valamint a VEAB Műszaki Szakbizottsága 1979. október 10—12 között munkaértekezletet tartott az alábbi napirenddel:

BÁLINTNÉ AMBRÓ IRÉN (NEVIKI): A NEVIKI Radiokémiai Osztályán folyó radioizotópos munkák összefoglalása,

BARCZÁNFALVI FERENC, ALMÁSY ANDOR (NEVIKI): Radioaktívan jelzett kaolin modellanyag vízszűrési folyamatok vizsgálatára,

ORSÓS SÁNDOR (NEVIKI), KEÖMLEY GÁBOR (BME Tanreaktor): Híradástechnikai kerámiák vizsgálata,

BÁLINTNÉ AMBRÓ IRÉN (NEVIKI): A növényvédőszer-kutatásban alkalmazott radiokémiai módszerek felhasználása és továbbfejlesztése a NEVIKI-ben,

STRAUB GYULA, LENGYEL TAMÁS (VVE): Áttekintés a VVE Radiokémiai Tanszékének munkájáról,

HÁZI ENDRE (VVE), MOLNÁR ATTILA (Megyei Tanács, Veszprém), JELINKÓ BORBÁLA (VVE): Digitális üzemű ipari mérő- és szabályozórendszer nukleáris távadói,

GAÁL SÁNDOR, HÁZI ENDRE (VVE): Kisenergiájú bétasugárzás mérésekor fellépő szórórási folyamatok gázátáramlásos detektor térben,

KOCSIS ZSUZSANNA, HÁZI ENDRE, PINTÉR TAMÁS (VVE): Szilárdtest nyomdetektorok alkalmazása sugárforrások zártságának vizsgálatára,

FALUDI GYÖRGY, HÁZI ENDRE, CSAPÓ ZOLTÁN (VVE): Neutron-moderálás és gamma-abszorpció együttes alkalmazása nedvességtartalom folyamatos mérésére,

MÉRAY LÁSZLÓ, ÚJHIDYNÉ FARKAS KLÁRA, MALECZKI EMIL (VVE): Tartózkodási időeloszlás vizsgálatok sorosan kapcsolt tartályoknál, nyomjelzéses módszer alkalmazásával,

BADACSONYI TIVADAR, MALECZKI EMIL, VARGA ISTVÁN (VVE): Vasfelület korróziójának és korrózióvédelmének vizsgálata ^{59}Fe izotóp alkalmazásával,

VARGA ISTVÁN, BADACSONYI TIVADAR (VVE): Tápelemek növényekben történő felszívódásának nyomelemzéses vizsgálata,

MALECZKI EMIL, BADACSONYI TIVADAR (VVE): Vas és alumínium felületén kémiai kezelő fürdőben kialakuló konverziós réteg nyomjelzéses vizsgálata,

HANEL ÉVA, BÁLINT TIBOR, DROZDA TAMÁS (MÁFKI):Kőolajiparban alkalmazott korróziós inhibitorok eloszlásának és hatékonyságának vizsgálata,

DROZDA TAMÁS, BÁLINT TIBOR (MÁFKI): Izotópgerjesztésű röntgenfluoreszcenciás elemzés,

BÁLINT TIBOR (MÁFKI): Radioanalitikai műszerek fejlesztése és gyártása a MÁFKI-ban,

FALUDI GYÖRGY, HÁZI ENDRE (VVE), SZENTMARJAY TIBOR (MÜKKI): Radiometrikus módszerek fluidizált rendszerek paramétereinek vizsgálatára,

SZENTMARJAY TIBOR, ORMÓS ZOLTÁN (MÜKKI), FALUDI GYÖRGY (VVE): Fluidizált rendszerek áramlási viszonyainak vizsgálata radioizotópos nyomjelzéstechnika alkalmazásával,

PÁLOS MIKLÓS (VEAB, Tatabányai Szénbányák): Szenek hamutartalmának vizsgálata radiometrikus módszerekkel,

HAUSZNER ERNŐ (VEAB, Dunai Vasmű): Radioizotópok alkalmazásának tapasztalatai a Dunai Vasműben,

VALLÓ FERENC (VEAB, Ajkai Timföldgyár): Radioizotópos módszerek alkalmazásának tapasztalatai a timföldgyártásban.

*

A *Spektrokémiai Munkabizottság* 1979. okt. 11—12-i ülésszakát az MTA Olajbányászati Kutatólaboratóriumában tartotta Miskolcon az alábbi programmal:

TÓTH JÓZSEF igazgató: Az MTA Olajbányászati Kutatólaboratóriuma kutatási tevékenységének rövid ismertetése,

LAKATOS ISTVÁN: A Fizikai-Kémiai és Analitikai Kémiai Osztály spektrokémiai kutatásainak ismertetése,

SÖLLEI PÁL: Összehasonlító vizsgálatok levegő- és argonatmoszférában, különös tekintettel az önabszorpcióra és az elemző szikraközre, oldatos forgókorongos színképelemzésnél,

PÉTER LÁSZLÓ: Az NME Szervetlen és Elemző Kémiai Tanszékén folyó kutatások ismertetése, különös tekintettel az oldatos elemzésekre,

PAKSY LÁSZLÓ- Előzetes eredmények az argon nagyteljesítményű egyenáramú ívbe történő befúvásáról,

KÁNTOR, T., KISSNÉ-ERŐS, K., PAKSY, L.: Beszámoló a XXI. CSI-8. ICAS-ról.

*

Az *Elméleti Szerves Kémiai Munkabizottság* 1979. okt. 15-i ülésén elhangzott előadások:

ALESSANDRO DONDONI (Istituto Chimico, Universitá di Ferrara): Cumulene cycloadditions as a tool to the synthesis of heterocycles,

ALFREDO RICCI (Istituto di Chimica Organica, Universitá di Firenze): New aspects of organosilicon chemistry: use in organic synthesis, catalytic potentialities and biological activity.

*

A *Kolloidkémiai Munkabizottság* 1979. okt. 15—16-i ülésszakának programja:

PÁSZLI ISTVÁN: Folyadék-gáz és folyadék-folyadék határfelületek felületi feszültsége (Kandidátusi elővédés.)

SIPOS SANDOR (JATE Kolloidkémia): Huminanyagok kolloidkémiai sajátságainak komplex vizsgálata,

MOLNÁR LÁSZLÓ (BVK Kutatási Főosztály): Blokkszerkezetű vinil-alkohol-vinil-acetát kopolimerek képződésének vizsgálata,

CSEMPESZ FERENC: Semleges polimerek és elegyeik hatása ezüst-jodid-szol állandóságára,

KOVÁCS PÉTER: Részecskék elektrosztatikus kölcsönhatásának vizsgálata ultracentrifugával.

*

A *Szerves Kémiai Bizottság* és a MKE Szerves és Gyógyszerkémiai Szakosztálya közösen rendezett előadóülésén, 1979. okt. 19-én, meghívott vendégek alábbi előadásai hangzottak el:

S. O. LAWESSON (University of Aarhus): Enamines and Imines in Organic Syntheses,

F. G. A. STONE (University of Bristol): Tris(ethylene)platinum and Related Complexes: Versatile Reagents for the Synthesis of Di- and Tri-metal Compounds with Carbene and Carbyne Ligands.

*

A *Kémiai Technológiai és Környezetvédelmi Munkabizottság* 1979. október 19-én ülést tartott. Az ülésen megvitatták „A hazai alumínium-alapanyag ipar környezetvédelmi tevékenysége és tervei, valamint ezek hatása a részvertikumok technológiájára" tárgyú témát.

Az előadással kapcsolatos vita és hozzászólások eredményeként a Munkabizottság megállapította, hogy a magyar alumíniumipar sokoldalú és komoly eredményeket ígérő erőfeszítéseket tett és tesz környezetvédelmi problémáink megoldására.

Az ülést követően a Munkabizottság néhány konkrét javaslatot tett a Magyar Alumíniumipari Tröszt vezetőségének.

*

Az *Alkaloidkémiai Munkabizottság* ISSEKUTZ BÉLA *emlékülésének* (1979. okt. 22—23.) programja:

NÁDOR KÁROLY: Issekutz Béla farmakológiai munkássága,

SZABÓ LAJOS, SÁPI JÁNOS, KALAUS GYÖRGY, SZÁNTAY CSABA akadémikus: Apovinkaminsav etilészter (Cavinton) új szintézise,

KALAUS GYÖRGY, SZABÓ LAJOS, GYULAI ZSUZSANNA, SZÁNTAY CSABA: Bróm-eburnán származékok szintézise,

KEVE TIBOR, MIHÁLYFI KRISZTINA, ÁCS TIBOR, DREXLER FERENC: Cavinton intermedierek brómozásának irányítási kérdései,

KÁDAS ISTVÁN, BERTOK BÉLA, BURGHARDT GŐREN, TŐKE LÁSZLÓ: Fenantridon vázas növekedés-szabályozók szintézisének vizsgálata,

BŐJTHE GÁBORNÉ, KOCSIS ÁKOS, CLAUDER OTTÓ: Újabb izolálási és szerkezetvizsgálatok az Amsonia augustifoliával kapcsolatban,

JELINEK ISTVÁN, TURCSÁN ISTVÁN, BEKÉNÉ BÁRCZAY MARIETTA, SZÁNTAY CSABA: Vizsgálatok a papaverin, emetin és rokon vegyületek ipari szintézisének körében,

KORBONITS DEZSŐ, KISS PÁL, SIMON KÁLMÁN, KOLONITS PÁL: Újabb eredmények az izokinolinvázas vegyületek gyűrűátalakítására,

NÁDOR KÁROLY, SCHEIBER PÁL: Tropánvázas izomerek szintézise és szerkezetvizsgálata,

RETTEGI TIVADAR, MAGÓNÉ KARÁCSONY ERZSÉBET: Biológiailag aktív új ergolinvázas hidrazin származékok szintézise,

BORSY JÓZSEF, RÓNAI ANDRÁS, BERZÉTEI ILONA: Új ergolin-vázas hidrazin származékok biológiai hatásai,

VÁGÚJFALVI DEZSŐ: Az alkaloidok bioszintézisének enzimes reakciói. Koreferátum: MAKLEIT SÁNDOR.

*

A *Koordinációs Kémiai Munkabizottság* 1979. okt. 23-i ülésének előadásai:

BRÜCHER ERNŐ: Ritkaföldfém(II)-aminopolikarboxilát-komplexek egyensúlyi, kinetikai viselkedése és szerkezete vizes oldatokban (Tudományok doktori értekezés anyagának bemutatása),

PÁLFALVI ALADÁRNÉ: Az aluminátlúg mint egyensúlyi rendszer. (Kandidátusi értekezés házi vitája),

SPEIER GÁBOR: A dioxigén biokoordinációs kémiája.

*

Az *Elméleti Szerves Kémiai Munkabizottság* 1979. október 29—30-ám tartott tudományos ülésszakának programmja:

ANTUS SÁNDOR, BOROSS FERENC, NÓGRÁDI MIHÁLY: α,β-Telítetlen ketonok tallium-(III)-nitrátos oxidatív átrendeződésének mechanizmusáról,

TŐKE LÁSZLÓ, PETNEHÁZY IMRE, NAGYNÉ SZAKÁL GYÖNGYI: Reakciómechanizmus-vizsgálatok foszforvegyületek szintézisénél,

RUFF FERENC, KUCSMAN ÁRPÁD: A szulfóniumionon lejátszódó nukleofil szubsztitúció sztereokémiája.

SERES JENŐ, NÁRAY-SZABÓ GÁBOR: Szelektív gyűrűfelnyílási reakció 1-etoxikarbonil-3-helyettesített-amino-maleinimidek körében (Kísérleti eredmények és elméleti értelmezés),

OSZBACH GYÖRGY, KRAJCSI PÉTER, SZABÓ DEZSŐ, NESZMÉLYI ANDRÁS: Ciklikus aminoketálok sztereokémiája és hidrolízise,

SOHÁR PÁL: Sztereokémiai problémák spektroszkópiai vizsgálata. Beszámolók a dubrovniki aromaticitás-kongresszusról, a kölni ESOC-kongresszusról és a tampai (Florida, USA) heterociklusos kongresszusról,

„*Problémafórum*" (A kutatómunka közben felvetődő és még meg nem adott kérdések, ötletek kerekasztal-megbeszélése) Vitavezető: MESSMER ANDRÁS,

LEMPERT KÁROLY: A szerves fotomékia alapjai.

*

A *Szilikátkémiai Munkabizottság* 1979. október 29—30-i ülésén V. GOTTARDI (Paduai Egyetem): Gélből való üvegelőállítás lehetőségei, KOTSIS LEVENTÉNÉ: A porceláncserép képződése címmel tartott előadást. Az ülés keretében került sor a VVE Szilikátkémiai Tanszékének látogatására.

*

A *Heterociklusos Kémiai Munkabizottság* 1979. okt. 31—nov. 1-i ülésszakának előadásai:

LEMPERT KÁROLY akadémikus: Beszámoló a VII. Nemzetközi Heterociklusos Kémiai Kongresszusról (Tampa, 1979),

A Kőbányai Gyógyszerárugyár kutatóinak előadásai:

SZÉN TAMÁS, KOVATSITS MÁTÉ: Biológiailag aktív, 2,6-helyzetekben szubsztituált piridinszármazékok szintézise,

TÓTH JÓZSEF, BOÓR LAJOSNÉ, GÖRGÉNYI ÁKOSNÉ, KOVATSITS MÁTÉ, SZÉN TAMÁS, GÖRÖG SÁNDOR: Nitro-imidazol származékok *N*-szubsztitúciójának elvi és gyakorlati kérdései.

ÜRÖGDI LÁSZLÓ, PATTHY ANDRÁSNÉ, GYURÁN JÁNOS, TRISCHLER FERENC, KISFALUDY LAJOS: Az 1-(4-hidroxifenil)-2-fenil-4-n-butil-3,5-dioxo-pirazolidin módosított szintézisénél szerzett tapasztalatok.

A fenti előadások mellett az ülésszak második napján az EGYT Gyógyszervegyészeti Gyár kutatói számoltak be újabb eredményeikről.

*

A *Vegyipari Műveleti Munkabizottság* 1979. okt. 31-i ülésén elhangzott előadások:

NAGY SÁNDOR (OLAJTERV): Néhány új megoldás kőolajipari desztillációs üzemekben,

FÖLDES PÉTER: Beszámoló a Budapesti Műszaki Egyetem Vegyipari Műveletek Tanszékének desztillációs és abszorpciós kutatásáról,

SIMON FERENC, TIMÁR LAJOS, SIKLÓSI JÁNOS (MÁFKI): Rektifikáló és abszorpciós oszlopok adatellátása.

*

A *Kovalens Szervetlen Vegyületek Munkabizottsága* 1979. nov. 5—6-i ülésének programja:

PAPP SÁNDOR: Számok és tendenciák az elemorganikus kémiában,

FÁBRY LÁSZLÓ: A fémorganikus kémiai képzés Japánban,

NEMES LÁSZLÓ: Fluxionális izoméria,

VESZPRÉMI TAMÁS: A kvantumkémiai kutatás helye az anyagszerkezeti kutatásban,

CSÁKVÁRI BÉLA: A vegyérték-elektronpártaszítási elmélet,

H. PRACEJUS (Rostock): Asymmetric hydrogenation of olefins.

*

A *Szerves és Gyógyszeranalitikai Munkabizottság* 1979. nov. 14-i ülésén a munkabizottság tevékenységének (1973—1979-ig terjedő időszakában) értékelésére került sor. Emellett a munkabizottság megvitatta a tudományágazati helyzetfelmérés előkészületeit.

*

A *Szerves Kémiai Bizottság* 1979. november 20-i ülését FEKETE GYÖRGY bevezető tájékoztatója nyomán a Kőbányai Gyógyszerárugyár kutatóinak előadásai hangzottak el:

KISFALUDY LAJOS: Jelenleti peptidkémiai kutatásaink főbb irányai,

LŐW MIKLÓS: Az $ACTH_{1-32}$ konformációja és biológiai tulajdonságai közti összefüggések,

TÓTH JÓZSEF: Kortikoszteroidok kutatása,

TUBA ZOLTÁN: Közepes és rövid hatástartalmú neuromuszkuláris blokkolók szintézise,

DANCSI LAJOS: A Cavinton^R előállításával kapcsolatos kutatások,

KISFALUDY LAJOS: Adatok az 1,4-benzodiazepinek kémiájához,

HARSÁNYI KÁLMÁN: Néhány heterociklusos gyógyszer ipari szintézise,

GÖRÖG SÁNDOR: Néhány példa az analitikai vizsgálatok jelentőségére a szintetikus kutatásban.

*

A *Spektrokémiai Munkabizottság* 1979. november 23-i ülésének napirendje:

PAKSY LÁSZLÓ: Fémek és ötvözetek korszerű színképelezése,

ZIMMER KÁROLY: Helyzetelemzési javaslat a hazai spektroszkópiai kutatásokról,

ZIMMER KÁROLY: A Spektroszkópiai Munkabizottság 1980. évi programtervezete,

*

A *Szilárdtestkémiai Munkabizottság* 1979. november 26-i ülésén tartott előadások:

MOSER MIKLÓS: Szilárd anyagok ideális és reális mikrostruktúrája,

GÁL SÁNDOR: A hőmérséklet programozás elvi és gyakorlati proglémái. (Digitális hőmérséklet programozó bemutatása.)

*

A *Szerveskémiai Bizottság* 1979. november 26-i ülésén M. MAKOSZA (Lengyelország): Application of two-phase systems in organic synthesis címmel tartott előadást.

*

Az *Elektroakusztikai Munkabizottság* és *Automatikus Elemzés Munkabizottság* 1979. november 26-i együttes ülésének programja:

HORVAI GYÖRGY: (BME) Potenciometriás mérési módszerek kritikai elemzése (kandidátusi disszertáció házi védése),

MÉSZÁROS LAJOS (MTA Elektroanal. Kut. Cs.): Impedancia-diagramok alkalmazása az elektrokémiai kinetikában,

PAPP TAMÁS (VVE): Számítógéphez csatolt titráló,

LINDNER ERNŐ (BME): Gyógyszerhatóanyag leadás sebességének meghatározása és a méréstechnika automatizálásának lehetőségei.

*

Az *Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság* 1979. november 27-i klubdélutánján CSER FERENC (Műanyagipari Kutató Intézet): Mezomorf polimerek szerkezet-vizsgálata címmel tartott előadást.

*

A *Kromatográfiai Munkabizottság* 1979. november 27-i ülésének előadásai:

VAJDA MIKLÓS: Általános bevezetés,

HEVESI ANDRÁS: A biológiailag aktív vegyületek kutatása tudományterület önkiszolgáló gázkromatográfiás laboratóriumának szervezete és működése,

HEGEDÜSNÉ CSÁRNYI ÁGNES: Folyadékkromatográfiás fizsgálatok a biológiailag aktív vegyületek kutatása tudományterületen,

MAGÓCSI MÁRIA: Szérumfehérjék frakcionálása α-melanotropint tartalmazó affinitási oszlopon,

MÁRTON ATTILA, DUTKA FERENC: Kromatográfiás technikák a növényvédőszerek és metabolizmusuk vizsgálatában,

RÉTI FERENC, BEYER HERMANN: Krakktermékek on-line gázkromatográfiás analízise,

ONYESTYÁK GYÖRGY, DETREKŐY EMIL, PAPP JÁNOS: Katalitikus reakciók véggázainak elemzése a reakcióval egyidőben, közvetlenül csatolt gázkromatográffal,

NÉMETH SÁNDOR: Katalitikus reakciók vizsgálata gázkromatográfiás módszerekkel I.

HEGEDÜS MIHÁLY: Katalitikus reakciók vizsgálata gázkromatográfiás módszerekkel II.

ÚJSZÁSZY KÁLMÁN: Rövid áttekintés a KKKI tömegspektrométeres csoportjában folyó GC-MS munkárkól,

IMRE LAJOS: Gázkromatográfiás körülmények GC-IR technikánál,

DANÓCZI ÉVA, VASVÁRI GÁBOR, GÁL DEZSŐ: Radio-gázkromatográfiás analízis alkalmazása etilbenzol oxidációjában képződő termékek keletkezési szekvenciájának meghatározására,

HÉBERGER KÁROLY, LUKÁCS JÚLIA, MATUS LAJOSNÉ, VASVÁRI GÁBOR: Oxidációs termékek analízise nagynyomású folyadékkromatográfiával,

SZILÁGYI ISTVÁN: A Homogén Reakciokinetikai Osztály gázkromatográfiai analitikai feladatai,

HEMELA JÓZSEF: Kromatográfiai folyamatok vizsgálata lineáris operátorok felhasználásával,

NAGY TIBOR: A polimer degradációs csoport gélkromatográfiás feladatai.

*

A *Lipidkémiai Munkabizottság* 1979. november 28-i ülésén a tervciklusban végzett munkáját vitatta meg és az 1980. évi feladatok előkészítésével foglalkozott. Az ülés keretében emellett sor került a BME Bio-

kémiai és Élelmiszertechnológiai valamint a Mezőgazdasági Kémiai Technológiai tanszékeken folytatott lipidkémiai kutatásokról szóló beszámolókra.

*

A Kémiai Technológiai és Vegyi Környezetvédelmi Munkabizottság 1979. november 28-i ülésén a hazai műtrágyák forma-változatainak fejlődésével foglalkozott az alábbi bevezető előadások alapján:

SZÁNTÓ ANDRÁS igazgató (Nehézvegyipar Kutató Intézet): A NEVIKI szerepe a műtrágyák választékbővítésével együttjáró formaváltozatok kifejlesztésében és gazdaságos felhasználásában,

SZÁNTÓ ISTVÁN igazgató (Magyar Vegyipari Egyesülés): A hazai gyárak által termelt műtrágyák formaváltozatainak fejlődése a választékbővítés céljából.

KÁRPÁTY JÓZSEF főov. h. (Mezőgazdasági és Élelmezésügyi Minisztérium): A műtrágya formaváltozatok fejlődésének hatása a felhasználó mezőgazdasági üzemek műszaki színvonalára.

*

A *Bioorganikus Kémiai Munkabizottság* 1979. november 29—30. ülésszakának programja:

PATTHY ANDRÁSNÉ, ÜRÖGDI L., DANCSI L., KISFALUDY L. (Kőbányai Gyógyszeráru gyár): Néhány adat a nukleozidok szintéziséhez és a ribozilezés régiószelektivitásához,

MÁRTONNÉ MERÉSZ MAGDOLNA, KUSZMANN J. (Gyógyszerkutató Int).: Pirimidin nukleozid származékok szintézise és reakciói,

SZABOLCS OTTONÉ (MTA KKKI): Kísérletek az 5-szubsztituált dezoxicitidinek előállítására,

SZEMZŐ ATTILA (MTA KKKI): 5-alkil--uridin- és -2'-dezoxi-uridin-5'-trifoszfátok szintézise,

KRUPPA GÁBOR (MTA KKKI): 5-szubsztituált citidinek szintézisével kapcsolatos vizsgálatok,

BÉRES JÓZSEF (MTA KKKI): 5-szubsztituált-2'-dezoxiuridin-3',5'-ciklusos-monofoszfátok szintézise,

SZEKERKE MÁRIA, HUDECZ, F., ÉRCHEGYI J. (MTA Peptidkémia): Kismolekulák és nukleinsavak kölcsönhatásával kapcsolatos eddigi vizsgálataink áttekintése,

INSTITORIS ETEL (Onkopathológiai Kut. Int.): Deoxiribonukleinsav dianhidrodulcittal történő alkilezésének tanulmányozása in vitro és in vivo rendszerekben,

SÁGI JÁNOS (MTA KKKI): Módosított nukleinsavak szintézisének és tulajdonságainak vizsgálata,

KÁLMÁN ALAJOS, CZUGLER M. (MTA KKKI): 5-alkil-szubsztituált-2'-dezoxiuridinek röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálata,

HEGEDÜSNÉ CSÁRNYI ÁGNES (MTA KKKI KKKI): Nukleinsav alkotórészek és analóghaik meghatározása HPLC-vel,

SZINAI ISTVÁN (MTA KKKI): 5-alkil-2'--dezoxiuridinek in vivo átalakulása,

JENEY ANDRÁS (Kórbonctani és Kísérleti Rákkutató Int.): Farmakobiokémiai vizsgálatok az 5-etil-2'-dezoxiuridinnel,

GERGELY LAJOS (DOTE Mikrobiológiai Int.) DNS-hez kötődő fehérjék herpesvírusokkal fertőzött sejtekben,

GÖNCZÖL ÉVA (DOTE Mikrobiológiai Int.): Gazdasejt DNS szintézisének stimulálása cytomegalovirus fertőzéssel,

HERNÁDI FERENC (DOTE Gyógyszertani Int.): R-faktor eliminálás.

*

A *Vegyipari Gépészeti Munkabizottság* 1979. november 30-i ülésén tartott előadások:

ANGYAL LAJOS műsz. fejl. ig.: A Budapesti Vegyipari Gépgyár jelenlegi és távlati fejlesztési kérdései a vegyipari gépészet területén.

HORÁNYI RÓBERT oszt. vez.: A szuszpenzió szétválasztás kutatási-fejlesztési eredményei,

BLICKLE TIBOR int. igazgató: A MÜKKI tudományos eredményei a szuszpenzió szétválasztás területén,

NÉMETH JENŐ: Beszámoló a Munkabizottság 1976—1979. évi tevékenységéről.

*

A *Műszaki Kémiai Bizottság* 1979. december 5-i ülését Kabán, a Hajdúsági Cukorgyárban tartotta az alábbi naporenddel:

VIGH ALBERT: A hazai cukoripar helyzete és fejlődése,

HANGYÁL KÁROLY: A Cukortermelési Kutatóintézet helyzete és fejlődése,

HARASZTI GYULA: Tájékoztató a Hajdúsági Cukorgyár alapításáról és helyzetéről,

SZABÓ VINCE: Tájékoztató az KLTE Alkalmazott Kémiai Tanszékének munkásságáról,

HOLLÓ JÁNOS akadémikus, NYESTE LÁSZLÓ: Beszámoló a Biomérnöki Munkabizottság tevékenységéről,

HOLLÓ JÁNOS, SZEBÉNYI IMRE: Javaslat a műszaki Kémiai Bizottság 1980. évi munkatervére.

*

A *Sugárzáskémiai Munkabizottság* 1979. december 6-i ülésén BARANOVICS PÁL: (Villamoszigetelő és Műanyaggyár): Az elektrongyorsítók ipari alkalmazásáról műanyagok besugárzásánál című előadása hangzott el és sor került az elektronsugaras besugárzó berendezés megtekintésére.

*

A *Vegyipari Rendszertechnikai Munkabizottság* 1979. december 6-i ülésén az MTA Műszaki Kutató Intézetében folyó rendszerelméleti kutatásokat vitatták meg. Emellett sorkerült LAKATOS BÉLA: A műszaki kémiai rendszerek dinamikus folyamatainak jellemzése az inhomogenitási paraméterrel c. kandidátusi értekezés munkahelyi vitájára.

*

A *Fizikai-kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság* 1979. december 17-i ülésén TÓTH JÓZSEF (Olajbányászat Kutató Laboratórium): tájékoztatót adott az olajbányászatnál felmerülő fizikai-kémiai és szervetlen kémiai problémákról. Az ülésen sor került emellett a bizottsághoz koordinált munkabizottságok működési beszámolójára.

*

A *Műszaki Kémiai Bizottság* 1979. december 20-i ülésén az 1976—1979. évi működését valamint a koordinált munkabizottságok beszámolóját vitatta meg.

*

A *Kovalens Szervetlen Vegyületek Munkabizottsága* 1979. december 28-i előadóülésén A. ZUK (Poznan): Thermal Degradation of Sulphur-Containing Polymers c. előadása hangzott el.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója. Műszaki szerkesztő: Marton Andor
A kézirat nyomdába érkezett: 1979. IX. 3. — Terjedelem: 16,1 (A/5) ív

80.7467 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

AGRÁRTUDOMÁNYI KÖZLEMÉNYEK

A Magyar Tudományos Akadémia Agrártudományok Osztályának közleményei

Főszerkesztő: *Somos András*

A folyóirat témaköre: az Osztály kutatási eredményei, beszámolók rendezvényekről, előadásokról, összefoglalók a mezőgazdasági tudományágak helyzetéről.

Megjelenik évente egy kötet 4 füzetben
Évi előfizetési ára: 112,— Ft
Megrendelhető az Akadémiai Kiadó Terjesztési Osztályán
(1054 Budapest, Alkotmány u. 21.)

AKADÉMIAI KIADÓ

1970-ben indult az Akadémiai Kiadó sorozata

A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

Évenként 3–5 kötet jelenik meg, s eddig mind sikeres volt, mert rövid időn belül és kimerítő részletességgel adja közre a jelentősebb kutatási eredményeket.

Sorozatszerkesztő: CSÁKVÁRI BÉLA

Néhány sajtóvélemény

„*Sokrétű és színes tartalommal bír . . . Méltán népszerű sorozat*"
Magyar Kémiai Folyóirat

„*Igen hasznos és színvonalas sorozat*"
Magyar Kémikusok Lapja

„*Folyamatos tájékozódást biztosít az érdeklődők és szakértők számára*"
Népszava

„. . . *vegyészek, vegyészmérnökök és kémiatanárok számára csaknem nélkülözhetetlen*"
Természet Világa

Kötetenként kb. 150–300 oldal
Áruk vászonkötésben kb. 25–40,–Ft

Akadémiai Kiadó, Budapest

СОДЕРЖАНИЕ

М. Бек: 80 лет академику Г. Шай 159

Доклады

Л. А. Грибов: Возможности современного расчета колебательных и колебательно-электроновозбуждающих спектров многоатомных молекул 163

А. Френнет: Влияние покрытности на скорость адсорпции алканов на поверхности металлов 185

А. Дедвиль, Ч. Детеллиер, А. Герстман, П. Ласло: Привилегированная солватация катиона натрия с этилендиамином по сравнению со связыванием тетрагидрофурана 201

Г. Леви: ^{13}C спин-релаксация, проблемы и возможности 205

Обзоры

Й. Фишео,;Т. Фодор: Химия лекарств, действующих на обмен липидов 211

А. Вертеш, Надьне И. Цако, Лакатошне М. Варшани: Несколько электрохимическое применение спектроскопии Мэссбауера 249

В. Иллеш: Кинетическое описание термического разложения углеводородов 289

Новости Отделения 329

CONTENTS

M. Beck: On the 80th Birthday of Academician G. Schay 159

Lectures

Gribov, L. A.: Up-to-date possibilities of calculating the vibration and vibration-electron excitation spectra of multiatomic molecules 163

Frennet, A.: Effect of coatedness on the velocity of the adsorption of alkanes on a metal surface 185

Delville, A., Detellier, Ch., Gertsmans, A. and *László, P.:* Preferential solvatation of sodium cations by ethylene diamine in competition with tetrahydrofuran 201

Levy, G.: Carbon-13 spin relaxation: Problems and opportunities 205

Reviews

Fischer, J. and *Fodor, T.:* Chemistry of the drugs affecting the lipid metabolism 211

Vértes, A., Nagy-Czakó, I., Lakatos-Varsányi, M.: Some electrochemical applications of the Mössbauer spectroscopy 249

Illés, V.: Kinetical description of the thermal decomposition of hydrocarbons 289

News of the Department of Chemical Sciences 329

42,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Beck Mihály: Schay Géza akadémikus 80 éves 159

Előadások

L. A. Gribov: Többatomos molekulák rezgési és rezgési-elektrongerjesztési színképeinek korszerű számítási lehetőségei 163

A. Frennet: Borítottság hatása alkánok fémfelületen történő adszorpciójának sebességére 185

A. Delville, Ch. Detellier, A. Gerstman, P. László: A nátriumkation — tetrahidrofurán kötődéséhez viszonyítva — kedvezményezett szolvatációja etiléndiaminnal 201

G. Levy: ^{13}C spin-relaxáció, problémák és lehetőségek 205

Összefoglaló értekezések

Fischer János, Fodor Tamás: A lipidanyagcserét befolyásoló gyógyszerek kémiája 211

Vértes Attila, Nagyné Czakó Ilona, Lakatosné Varsányi Magda: A Mössbauer-spektroszkópia néhány elektrokémiai alkalmazása 249

Illés Vendel: Szénhidrogének termikus bomlásának kinetikai leírása 289

Az Osztály hírei 329

Megjelent 1980. IV. 18-án.

Index: 26.491

ISSN 0022—9814